BHS II J 199

<36620167900017

<36620167900017

Bayer. Staatsbibliothek

BHS II J 199

LEHRBUCH

DER

TECHNISCHEN CHEMIE

VON

DR. H. OST
PROFESSOR DER TECHNISCHEN CHEMIE AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZU HANNOVER

ZWEITE VERBESSERTE AUFLAGE

MIT 206 ABBILDUNGEN IM TEXT UND 6 TAFELN

HANNOVER
VERLAG VON GEBRÜDER JÄNECKE
1893

Alle Rechte vorbehalten.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Vorwort zur ersten Auflage.

Es lag ursprünglich in der Absicht des Verfassers, zusammen mit Herrn Professor Post, eine neue Auflage des „Grundrifs der chemischen Technologie von Jul. Post, Berlin, R. Oppenheim 1879“ herauszugeben. Statt dieser neuen Auflage ist vorliegendes Lehrbuch entstanden, welches zwar manches aus dem genannten Werke entlehnt hat, aber doch auf wesentlich anderer Grundlage aufgebaut und in erster Linie für den Studierenden der technischen Chemie bestimmt ist, als Leitfaden beim Hören der Vorträge und zur Einführung in das Studium der allgemeinen technischen Chemie. Für ein solches Lehrbuch scheint dem Verfasser ein Bedürfnis vorzuliegen.

Während die Litteratur reich an vorzüglichen Spezialwerken über die einzelnen chemischen Industrien ist — ich nenne nur die Werke von Lunge: Sodaindustrie und Steinkohlenteer; Schwackhöfer: Wärme, Wasser und Kohlenhydrate; Märcker und Ulbricht-Wagner: Spiritusindustrie u. a. — so existieren Werke, welche die gesamte technische Chemie umfassen, nur sehr wenige; seit dem Veralten des mustergiltigen ausführlichen Lehrbuches von Knapp und des Grundrisses von Post kommt eigentlich nur das „Handbuch der chemischen Technologie von Wagner-Fischer“ in Frage. Aber dieses reichhaltige Werk, dessen rasch auf einander folgende Auflagen seine grofse Beliebtheit beweisen, ist nach meiner Ansicht für den Studierenden, welcher der technischen Chemie noch fremd gegenübersteht, zu umfangreich, und es war mir Bedürfnis, zunächst für die Hörer meiner Vorträge über allgemeine technische Chemie an der hiesigen Hochschule ein kurzes Lehrbuch zu schaffen, worin nur die Grundzüge der einzelnen chemischen Industrien, soweit sie zur Grofsindustrie gehören, auf engem Raum und in einfacher Darstellung abgehandelt sind.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Die technische Chemie, als Unterrichtsgegenstand, erfordert eine wesentlich andere Behandlung, als die allgemeine Chemie. Während bei dieser ausschliefslich chemische Gesichtspunkte den Wert und die Anordnung des Stoffs bedingen, sind für eine Darstellung der technischen Chemie in erster Linie die wirtschaftlichen Verhältnisse mafsgebend, welche zuerst in dem Grundrifs von Post gebührend gewürdigt sind. Für die technische Chemie haben diejenigen Erzeugnisse die gröfste Bedeutung, welche in gröfstem Umfange verlangt und hergestellt werden, so dafs z. B. der chemisch uninteressante „Leim“ und die chemisch fast noch unerforschte „Gerberei“ wegen ihrer wirtschaftlichen Bedeutung in der technischen Chemie eine hervorragende Behandlung beanspruchen. Ebenso sind bei der Anordnung des Lehrstoffes wirtschaftliche Gesichtspunkte in den Vordergrund zu stellen. Erzeugnisse, deren Verwendung die gleiche ist, gehören zusammen, z. B. die „Sprengstoffe“: Schwarzpulver, Dynamit und Schiefsbaumwolle, Stoffe, welche von der reinen Chemie in weit getrennten Kapiteln abgehandelt werden; ebenso die mineralischen und organischen „Kunstdünger“. Die Zucker-, Stärke-, Wein-, Bier- und Spiritusindustrie sind als „landwirtschaftliche chemische Industrien“ zusammenzufassen, weil ihre Rohstoffe sämtlich aus der Landwirtschaft stammen und weil der Betrieb derselben dahin zielt, die Nebenprodukte in der Landwirtschaft nutzbar zu machen. Bei dem Kapitel „Trockene Destillation“ ist die Art der Betriebsführung das gemeinsame Prinzip, welches die Leuchtgas-, Paraffin-, Erdöl-, Koks-, Ammoniak-, Teer- und Holzessigindustrie umfafst; die „Fette“ dagegen sind auf Grund ihrer ähnlichen chemischen Zusammensetzung gemeinsam abgehandelt worden. Nach diesen Gesichtspunkten ist der Stoff der technischen Chemie im vorliegenden Lehrbuch in einzelne, von einander mehr oder weniger unabhängige Abschnitte zerlegt worden.

Es wurde Wert darauf gelegt, jedem Abschnitt allgemeine Betrachtungen über die wirtschaftlichen Verhältnisse, Statistik, Geschichte und die oft tief in den Betrieb, ja in die Existenz der Industrie eingreifende Steuergesetzgebung voranzustellen. Verfasser ist der Ansicht, dafs der Wert des technisch-chemischen Unterrichts nicht zum Wenigsten in der Hervorhebung dieser Gesichtspunkte liegt, so dafs dem Studierenden die, ihm aus der allgemeinen Chemie bereits bekannten, chemischen Stoffe in einem neuen Licht erscheinen, und zwar in demjenigen, in welchem sie der zukünftige Industrielle — und aus solchen besteht ja der Hörerkreis der technischen Hoch-

schulen sowohl wie der Universitäten fast ausschliefslich — immer sehen wird.

Für die technische Chemie sind die zur Darstellung bezw. Reinigung der Erzeugnisse dienenden Apparate und Maschinen oft von gröfserer Wichtigkeit, als die chemischen Reaktionen selbst, wie das z. B. die Ammoniaksoda lehrt; ein Lehrbuch der technischen Chemie ohne Beschreibung und Abbildung von Apparaten ist ein Unding. Für den Studierenden namentlich sind Abbildungen ganz unentbehrlich, und es wurde in dies Werk eine grofse Zahl davon aufgenommen, zu denen noch beim Vortrag manche durch Skizzieren hinzuzufügen sind. Die Abbildungen sind z. T. vom Verfasser skizziert, zum grofsen Teil stammen sie aus den Zeichenbüreaus hervorragender Techniker, einige sind aus guten Werken anderer Autoren, z. B. Lunge, Sodaindustrie, einige aus „Posts Grundrifs“ entnommen. Im allgemeinen mögen für den technisch-chemischen Unterricht einfache Skizzen ohne Konstruktionsdetaills genügen, denn Maschinenbau und Baukonstruktionen lernt der Studierende in anderen Vorträgen. Auch kann der Docent kaum gleichzeitig Maschinenbauer sein, wenn er Chemiker bleiben will; er soll aber so viel vom Maschinenbau und vom Zeichnen verstehen, dafs er den Studierenden die Einrichtung und den Wert der in der chemischen Industrie gebräuchlichen technischen Hilfsmittel an der Hand selbst gezeichneter Skizzen erläutern kann.

Der ganze Stoff des Buches ist in möglichster Kürze behandelt, unter Fortlassung der vielen Einzelheiten, welche zwar für den fertigen Techniker oft von gröfstem Wert sind, von dem Studierenden aber noch nicht verstanden, oder wenigstens nicht gewürdigt werden können. Der Studierende steht dem technischen Betriebe noch zu fern, als dafs er mehr als die Grundzüge des Ganzen in sich aufzunehmen vermöchte. Und wie umfangreich ist das so mächtig angeschwollene Gebiet der technischen Chemie! Schon dem Docenten ist es schwer, den Überblick über das Ganze zu behalten und den raschen Fortschritten zu folgen; in die Einzelheiten aller Betriebe einzudringen, ist ihm, selbst wenn er von den Industriellen immer die gewünschten Einblicke erhielte, unmöglich. Vom Studierenden das Wissen vieler Details verlangen, würde heifsen, ihn zum Mechanisch-Auswendiglernen zwingen und ihn zum Vielwisser erziehen, der schon alles zu wissen und zu können glaubt, wenn er in das praktische Leben eintritt. Dagegen kann ihn ein kurzer, einfach und plastisch gegebener Überblick über das Ganze für seine spätere Stellung, in welche Industrie

er auch gerate, sehr wirksam vorbereiten. Auch im besten Falle kann der Studierende auf der Hochschule nur den Grund zu seinem künftigen Wissen und Können legen; ihn zu einem vollendeten technischen Chemiker schon auf der Hochschule machen zu wollen, würde ein vergebliches Bemühen sein.

Deshalb kann sich der Verfasser auch nicht dazu verstehen, den Unterricht in der technischen Chemie in mehrere Einzelvorträge zu zerlegen und zu sehr auszudehnen; nur da mögen, neben der allgemeinen technischen Chemie, besondere Industriezweige in Vorträgen und Laboratorien ausführlich gelehrt werden, wo infolge örtlicher Verhältnisse Studierende nach Beendigung ihres eigentlichen drei- bis vierjährigen Studiums sich denselben speziell widmen wollen, und wo erprobte Praktiker als Lehrer zu haben sind. An der technischen Hochschule zu Hannover wird die technische Chemie in einem ganzjährigen Kursus, von 5 Stunden die Woche, vorgetragen, und zwar ungefähr in der Weise, wie es das vorliegende, aus den Vorträgen des Verfassers hervorgegangene Lehrbuch zeigt. Der Verfasser verkennt dabei nicht, dafs in der Kürze der Behandlung eine grofse Schwierigkeit und die Gefahr liegt, oberflächlich oder unklar zu werden.

Die Metallurgie, welche an der hiesigen Hochschule nicht vom Unterzeichneten, sondern von einem Metallurgen gelehrt wird, ist für das vorliegende Lehrbuch von Herrn Dr. Kollbeck, Assistenten am metallurgischen Laboratorium der Bergakademie Freiberg in Sachsen, ganz selbständig bearbeitet. Leider ist dies Kapitel „Metallurgie“ nicht rechtzeitig fertig geworden, da der erste Bearbeiter desselben, der Bergingenieur Arnim in Clausthal, mitten in der Arbeit und in seinen besten Jugendjahren verstarb. Binnen kurzem wird die Metallurgie aber fertig sein und mit dem Inhaltsverzeichnis und Register des Ganzen ausgegeben werden.

Hoffentlich ist es mir, sowie meinem Herrn Mitarbeiter gelungen, ein einigermafsen mit der Wirklichkeit übereinstimmendes Bild der heutigen chemischen Grofsindustrie zu geben; wenigstens bin ich bemüht gewesen, durch den Besuch vieler Fabriken auf mehrjährigen Reisen die Wirklichkeit kennen zu lernen. Aber alles zu sehen, ist bei der grofsen Ausdehnung der chemischen Industrie nicht möglich, und sehr vieles wird ja auch nicht gezeigt. Allen den Herren, welche mir Einblicke in ihre Industrie gestattet und Mitteilungen gemacht, sowie denjenigen, welche Zeichnungen oder Clichés für dies

Buch geliefert haben (ihre Namen sind an den betreffenden Stellen genannt), möchte ich auch hier meinen besten Dank abstatten. Besonderen Dank schulde ich Herrn Professor Post, welcher mich in persönlichem Verkehr und durch seinen „Grundrifs“ in die technische Chemie eingeführt und mir die hauptsächlichste Anregung zu diesem Buch gegeben hat.

Den Wünschen des Verfassers in Bezug auf Plan und Ausstattung des Lehrbuchs ist der Herr Verleger auf das Bereitwilligste entgegengekommen.

Hannover im November 1889.

H. Ost.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Bei der Bearbeitung der zweiten Auflage war der Verfasser bemüht, nach neu gesammelten Erfahrungen und den Fortschritten der chemischen Technik gemäfs den Text umzuarbeiten und neue Zeichnungen aufzunehmen, ohne jedoch den Charakter des Buches zu verändern. Einige kleinere Abschnitte sind neu entstanden, z. B. „Rauchloses Pulver“ und „Zündhölzer“; viele sind ganz umgearbeitet, wie „Erdöl“, „Fermente und Pilze“, „Spiritus“ und „Aluminium“. Es wurde Wert darauf gelegt, an Stelle des neu Aufgenommenen Altes zu kürzen.

Verfasser hat sich bei dieser Auflage noch mehr als bei der ersten der Mitwirkung zahlreicher Herren aus der Praxis zu erfreuen gehabt, mit welchen er auf seinen alljährlichen Studienreisen in Verkehr getreten ist. Besondere Hilfe verdankt der Verfasser der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, Wiesbaden (Abschnitt Kompressions-Kältemaschinen), Dr. Precht, Stafsfurt (Kaliindustrie), Dr. Seyfferth, Troisdorff (neuere Sprengstoffe), Dr. Krippendorff, Grünenplan (Glas), Dr. Krey, Webau (Paraffin), Dr. Wehmer, Hannover (Fermente und Pilze), Dr. Berliner, Ohlau (Knochenverarbeitung, Leim). K. Kruis, Prag, stellte die Negative für die Lichtdrucktafeln (Hefe und Bakterien) zur Verfügung. Die Abschnitte: Künstliche organische Farbstoffe, Färberei und Zeugdruck sind von Dr. Nölting und Dr. Herzberg, Mülhausen i. E., mit den erforderlichen Zusätzen und Verbesserungen versehen worden. Die Metallurgie ist, wie bei der ersten Auflage, wiederum von Dr. Kollbeck, Freiberg i. S., selbständig redigiert. Allen genannten und zahlreichen anderen Herren sage ich auch hier meinen verbindlichsten Dank und bitte dieselben, dem Buche auch ferner ihr Interesse zu bewahren.

Hannover, März 1893

H. Ost.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung . 1

Wärmeerzeugung . 5
Heizwert 6. — Temperatur 9. — Brennstoffe, feste, 11. — Feuerungsanlagen 15. — Brennstoffe, flüssige, 18. — Brennstoffe, gasförmige; Gasfeuerung 18. — Fabrikation von Sauerstoff 27.

Kälteerzeugung . 28

Technologie des Wassers 36
Wasser als Trinkwasser 36. — W. als Kesselspeisewasser 37. — W. für andere Zwecke 40. — Abwässer der Fabriken 41.

Schwefel und Schwefelsäure 43
Schwefel 43. — Schweflige Säure 45. — Schwefelsäure 46.

Kochsalz und Soda 60
Kochsalz 60. — Soda 66. — Leblanc-Soda 70. — Salzsäure 73. — Ätznatron 83. — Sodarückstände 85. — Ammoniaksoda 88. — Chlor 99.

Kalisalze . 107
Stafsfurter Kaliindustrie 110. — Brom 117. — Pottasche 119. — Kali- und Natronsalpeter 124. — Salpetersäure 127. — Jod 129. — Borax 131.

Alaun und Thonerdeverbindungen 133
Ultramarin 137.

Kunstdünger . 143
Phosphatdünger 146. — Thomasschlacke 150. — Knochenmehl 152. — Stickstoffdünger 154. — Kalidünger 155.

Sprengstoffe . 157
Schwarzpulver 161. — Knallquecksilber 164. — Nitroglycerin 165. — Dynamit 167. — Schiefsbaumwolle 169. — Rauchloses Pulver 170. — Pikratpulver 172.
Anhang: Zündhölzer 173

Kalk, Mörtel, Cement 175
Kalk 175. — Mörtel und Cement 179. — Portlandcement 184. — Gips 190. — Wasserglas 191.

Glas . 194
Kalkglas 197. — Bleiglas 215. — Undurchsichtiges farbloses Glas 217. — Gefärbtes Glas 219. — Glasspiegel 223.

Seite

Thonwaren . 225
Der Thon 226. — Öfen zum Brennen der Thonwaren 231. — Porzellan 239. — Steinzeug 246. — Fayence oder Steingut 247. — Ziegel 249. — Feuerfeste Materialien 250.

Trockene Destillation 252
Leuchtgas . 255
Lichterzeugung 255. — Steinkohlengas 257. — Holzgas 273. — Ölgas, Fettgas 273. — Karburiertes Leuchtgas 275. — Auers Glühlicht 275.
Kokereien . 276
Steinkohlenteer . 279
Ammoniak . 287
Gasreinigungsmasse; Cyanverbindungen 292
Erdöl . 295
Paraffin . 302
Erdwachs 306. — Asphalt 307.
Trockene Destillation des Holzes 308

Fette . 313
Gewinnung 314. — Eigenschaften 317. — Tierfette 317. — Pflanzenfette 319. — Trocknende Öle; Firnis 320. — Wachsarten 321. — Milch und Butter; Milchwirtschaft 322. — Unterscheidung der Fette 326. — Seife 328. — Stearin und Kerzen 334. — Glycerin 338. — Schmiermittel 340.

Kohlenhydrate . 343

Rohrzucker, Saccharose 347
Rübenzucker 350. — Rübe 353. — Saftgewinnung 356. — Reinigung des Saftes 361. — Konzentrierung des Saftes 367. — Verarbeitung der Füllmasse 374. — Verbrauchszucker 379. — Entzuckerung der Melasse 383. — Zucker aus Zuckerrohr 389.
Stärke . 393
Kartoffelstärke 397. — Weizenstärke 400. — Reisstärke 402.
Dextrose oder Stärkezucker und Laevulose 404
Maltose 408. — Dextrine 409.
Cellulose . 409

Gärungsgewerbe . 414
Fermente und Pilze; Gärung 415
Wein . 423
Bier . 435
Malzbereitung 436. — Herstellung der Würze 443. — Gärung 450. — Erzeugnis 454.
Spiritus . 457
Rohstoffe und Fabrikate. Statistik 459. — Besteuerung 462. — Alkoholometrie 464. — Kartoffel- und Getreidebrennerei 466. — Rübenbrennerei 474. — Melassebrennerei 475. — Prefshefe 476. — Destillation 477. — Raffinieren des Rohspiritus 486.

Seite

Essigsäure aus Spiritus 491

Farbstoffe . 494

Mineralfarbstoffe 497. — Organische Farbstoffe, natürliche, 503. — Künstliche organische Farbstoffe 510.

Färberei und Zeugdruck 535

Faserstoffe 536. — Bleichen 539. — Färben 543. — Mit basischen Farbstoffen 548. — Mit sauren Farbstoffen 551. — Mit phenolartigen Farbstoffen 552. — Mit indifferenten Farbstoffen 560. — Mit Mineralfarbstoffen 563. — Zeugdruck 565. — Appretur 577.

Anhang: Tinte . 577

Gerberei . 580

Lohgerberei 581. — Weiſs- oder Alaungerberei 588. — Sämisch- oder Ölgerberei 589.

Leim . 591

Metallurgie . 597

Erze, Hüttenprozesse, Öfen, Hüttenprodukte 597. — Eisen 608. — Blei 629. — Kupfer 636. — Silber 647. — Gold 662. — Platin 670. — Quecksilber 672. — Zink 676. — Zinn 680. — Arsen 683. — Antimon 685. — Wismut 687. — Nickel 688. — Aluminium 692. — Natrium und Kalium 695. — Magnesium 696.

Register . 697

Beilagen.

Seite

Tafel I gegenüber Seite 1

„ II (Salzsäurekondensation) 74

„ III (Diffusionsbatterie) 359

„ IV (Verdampfapparat) (3 Körper) . . . 369

„ V (Hefe) 417

„ VI (Bakterien) 421

Einleitung.

Technologie ist die Lehre von den Gewerben; sie lehrt die Verarbeitung der von der Natur gegebenen Rohstoffe zu Gegenständen des nützlichen Gebrauchs, zu Gütern.

Die Verwandlungen von vorwiegend mechanischer Art, z. B. die von Holz zu Gerät, von Blei zu Röhren, von Baumwollfaser zu Geweben oder Papier, bei denen nach Gesetzen der Physik (Mechanik) nur die Form des Rohstoffes verändert wird, sind Gegenstände der mechanischen Technologie; diejenigen von vorwiegend chemischer Art, z. B. die Umwandlung von Kochsalz in Soda, von Blei in Bleiweifs, von Stärke in Zucker und Spiritus, bei denen nach chemischen Gesetzen die Rohstoffe eine stoffliche Veränderung erleiden, sind Gegenstände der chemischen Technologie.

Eine scharfe Trennung zwischen mechanischer und chemischer Technologie ist nicht möglich; die chemische Technologie hat immer auch mechanische Operationen zu behandeln. Die getrennte Behandlung der in der Praxis zusammenhängenden Erzeugung der Güter findet nur statt, um das Lehren und Lernen der Technologie zu erleichtern.

Die Gewinnung des Zuckers aus der Rübe oder dem Zuckerrohr ist wesentlich eine mechanische Operation, insofern das Endprodukt schon fertig gebildet in der Pflanze enthalten ist; indessen sind zur Reinigung des Saftes so viele chemische Hilfsoperationen erforderlich, dafs diese Industrie unter der chemischen Technologie behandelt wird. Die Herstellung des Glases ist eine chemische Operation, soweit es sich um Herstellung des Glasflusses und Färben oder Entfärben handelt; dagegen hat die mechanische Technologie das Blasen, Giefsen, Schleifen etc. zu behandeln.

Selten wird das dem allgemeinen Verbrauch dienende Erzeugnis in einem Akte (einer Fabrik) aus dem von der Natur gelieferten Rohstoff fertig dargestellt. Wie in der mechanischen Industrie, so fabriziert auch hier eine Reihe von Gewerben Roh- oder Halbprodukte, eine andere setzt diese unter sich oder mit anderem Rohstoff in Reaktion und gewinnt Endprodukte.

Die nebenstehende Tafel giebt durch Aufführung der wichtigeren chemischen Fabrikationen ein Bild ihres oft sehr verwickelten Ineinander-

greifens. Im Kopf der Tabelle sind Rohstoffe der anorganischen und organischen Natur, am Fufs derselben die hauptsächlichsten Endprodukte genannt. Die erste und zweite Horizontalreihe zeigen die Rohprodukte, welche unmittelbar aus den Rohstoffen gewonnen werden und zur weiteren Darstellung der Endprodukte dienen. Vier derselben, nämlich Koks, Holzkohle, Schwefelsäure und Kalk, bilden die Grundlage der gesamten chemischen Industrie.

Die chemische Technologie ist ein Teil der allgemeinen Wirtschaftslehre. Die Herstellung der Produkte wird bestimmt durch die Nachfrage; ist das Angebot zu grofs, wie augenblicklich in den meisten Industrieländern, so sinkt der Preis event. bis unter die Herstellungskosten, wodurch zunächst die schwächeren Fabriken zur Arbeitseinstellung gezwungen werden.

Der die gesamte Industrie leitende Gesichtspunkt ist der durch die Konkurrenz gebotene ökonomische; d. h. das Streben möglichst billige Produkte zu liefern bei gleicher Qualität, was durch Anwendung der billigsten und gleichzeitig besten Rohmaterialien, Arbeitskräfte, Maschinen und durch rationellsten Betrieb erreicht wird. Der Betrieb ist am rationellsten, wenn durch die besten Verfahren und die gröfste Aufmerksamkeit die gröfsten Ausbeuten erzielt, und wenn die Nebenprodukte möglichst vollständig ausgenutzt werden. — Unrationell ist z. B. die Schwefelgewinnung in Sizilien, wo ein Teil des wertvollen Schwefels verbrannt wird, zum Ausschmelzen des übrigen Schwefels; ebenso das Verbrennen des Holzes in russischen Wäldern, nur zum Zwecke der Pottaschegewinnung. Dagegen steht z. B. die Industrie der Teerfarben in Deutschland in höchster Blüte, trotzdem England billigeres Rohmaterial besitzt, weil die deutschen Farbentechniker infolge ihrer überlegenen wissenschaftlichen Ausbildung die besten Methoden verwenden, und weil der deutsche Arbeiter bei hoher Intelligenz billiger arbeitet.

Die vollständige Verwertung der Nebenprodukte ist ein Ideal jeder Industrie; sehr vollständig ist dieselbe gelungen bei der Sodagewinnung nach Leblanc. Anfangs gewann man nur die Soda, liefs die bei der Sulfatgewinnung entweichende Salzsäure in die Luft gehen und stürzte die, den Schwefel der eingeführten Schwefelsäure enthaltenden Rückstände auf Halden. Heute werden mit Vorteil Salzsäure und Schwefel neben der Soda gewonnen, so zwar, dafs die Salzsäure das Hauptprodukt der ganzen Industrie geworden ist; ohne dieselbe wäre die Leblancsoda durch die an sich billiger herzustellende Ammoniaksoda bereits verdrängt worden.

Bei der Leuchtgasgewinnung verwertet man aufser dem Gas selbst die Koks, das Ammoniakwasser, den Teer, selbst den Schwefel und das Cyan der Reinigungsmasse. — Die Stafsfurter Industrie gewann

anfangs nur die Kalisalze, später auch Glaubersalz, Brom, schwefelsaure Magnesia und es wird jetzt die Verwertung der Chlormagnesiumlauge in Angriff genommen. — Der früher nicht genutzte, sogar schädliche Phosphor der Eisenerze wird jetzt als Phosphorsäure in der Thomasschlacke als wertvolles Düngemittel in den Kreislauf der nutzbaren Stoffe zurückgeführt.

Indessen ist die vollständige Aufarbeitung der Abfallprodukte nicht immer gewinnbringend, und unterbleibt dann, wenn nicht andere Gründe dieselbe gebieten. Die Sodaindustrie ist zuerst mehr durch die Forderungen der Hygiene als durch ökonomische gezwungen worden, die Salzsäure zu kondensieren (Alkaliacte in England 1863) und die, die öffentlichen Gewässer verunreinigenden, Rückstände zu verarbeiten, was erst später infolge gröſserer Nachfrage gewinnbringend wurde. Die soziale Gesetzgebung legt durch Beschränkung der Frauen- und Kinderarbeit, Unfall- und Altersversicherung, Invalidenversorgung, Abkürzung der Arbeitszeit u. s. w. der Industrie gewisse Schranken auf.

Die Industrie wird in ihrem Streben, ihre Erzeugnisse möglichst rationell herzustellen, oft empfindlich gestört durch verkehrte Anforderungen seitens der Konsumenten, sowie durch die Steuergesetzgebung. In Österreich-Ungarn war die Produktensteuer auf Spiritus vor 1888 so bemessen, dass der Brenner durch Abkürzung der Gärdauer zwar die Steuer bis zur Hälfte sparen konnte, aber bei dieser „Schnellgärung“ die Rohstoffe nur sehr unvollkommen ausnutzte. Die heutige Fabrikatsteuer hat den Betrieb vollkommen verändert. In Deutschland ist die Verarbeitung von Zuckerrüben auf Spiritus wegen der Maischraumsteuer unmöglich, was in Frankreich im groſsen Umfange geschieht. Um Kochsalz oder Spiritus von der Verbrauchssteuer zu befreien, werden sie denaturiert, d. h. mit einer fremden Substanz künstlich verunreinigt. Der Seifensieder verlangt nach alter Gewohnheit unreine Pottasche, der Pottaschefabrikant ist daher gezwungen sein zunächst rein erzeugtes Fabrikat durch Zusatz von Sulfat, Soda etc. wieder zu verunreinigen.

Anordnung des Stoffs. Der Stoff der chemischen Technologie wird zweckmäſsig nicht nach einem einzigen Prinzipe, z. B. nach chemischem wie bei der reinen Chemie, oder allein nach wirtschaftlichem eingeteilt, sondern bald nach Verwendung des Fabrikats, bald nach gemeinsamen Rohstoffen, bald nach gemeinsamen chemischen Vorgängen; die einzelnen Abschnitte bilden selbständige Gruppen:

Wärmeerzeugung; Brennstoffe.
Kälteerzeugung.
Technologie des Wassers.
Schwefel und Schwefelsäure.
Kochsalz und Soda; Chlor.

Kalisalze.
Alaun und Thonerdeverbindungen; Ultramarin.
Kunstdünger.
Sprengstoffe.
Kalk, Mörtel, Cement.
Glas.
Thonwaren.
Trockene Destillation; Leuchtgas; Kokereien; Steinkohlenteer; Ammoniak; Erdöl; Paraffin; Trockene Destillation des Holzes.
Fette; Seife; Stearinkerzen.
Kohlenhydrate; Zucker und Stärke.
Gärungsgewerbe.
Gerberei; Leim.
Farbstoffe; Färberei, Bleicherei und Zeugdruck.
Metallurgie.

Wärme-Erzeugung.

Litt.: Schwackhöfer, Wärme, Wasser und Kohlenhydrate, 1883. F. Fischer, Technologie der Brennstoffe, 1887. H. Stegmann, Gasfeuerungen und Gasöfen, 1881. A. Ledebur, Die Gasfeuerungen für metallurgische Zwecke, 1891.

Wärme dient fast in jeder Industrie zur Erzeugung von Betriebskraft, in der chemischen Industrie aufserdem zur Erregung des chemischen Verwandtschaft. Die seltener verwendete Wasser- (und Wind-) Kraft wird vermittelst der elektrischen Kraftübertragung künftig ausgedehnter benutzt werden. — Man erzeugt die Wärme durch die Brennstoffe, Stoffe, welche bei der Verbrennung, d. h. Verbindung mit Sauerstoff „Verbrennungswärme" entwickeln, nämlich:

a) Die festen von der Natur gelieferten Brennstoffe: Holz, Torf, Braun- und Steinkohlen, und die künstlich erzeugten: Koks, Holzkohle.

b) Die flüssigen (seltener): Erdöl, Steinkohlenteer.

c) Die Heizgase: natürliche Erdgase und die künstlich erzeugten: Generatorgas, Gichtgas, Wassergas; seltener Leuchtgas und Knallgasgebläse. Neben diesen, sämtlich kohlenstoffhaltigen, Heizstoffen werden seltener folgende Wärmequellen benutzt:

1. Der Schwefel in Sizilien zum Ausschmelzen des Schwefels aus dem Gesteine; der Schwefel der Pyrite zum Rösten derselben bei der Schwefelsäurefabrikation.
2. Silicium, Mangan und Phosphor beim Bessemerprozefs; durch ihre Verbrennungswärme wird das Eisen im Schmelzen erhalten.
3. Die Löschwärme des Kalks wird oft, und könnte noch mehr verwertet werden, als es geschieht; z. B. beim Scheiden des Zuckersaftes; 1 kg CaO giebt, mit Wasser zu $Ca(OH)_2$ verbunden, 277 Calorien.
4. Honigmann benutzte in seiner Natronlokomotive die Verbindungswärme von Natronhydrat und Wasser. Der von der Lokomotive ausgeblasene Dampf wurde in einen mit conc. Natronlauge gefüllten Kupferkessel geleitet, durch die entwickelte Wärme wurde im darüber befindlichen Kessel Wasserdampf von 5—6 atm. ent-

wickelt. Die verdünnte Natronlauge muss wieder eingedampft werden, mittelbar stammt diese Wärme also aus Kohlen. 1 kg NaOH giebt 425 Cal. Leider wurden die Kessel, auch kupferne, von Natronlauge angegriffen.

5. Für sehr hohe Temperaturen setzt man Elektrizität in Wärme um; Platin läfst sich statt mit Knallgas leicht durch den Strom einer Dynamomaschine, zwischen deren Pole man das Platin einschaltet, zum Schmelzen bringen.

Heizwert und Temperatur.

Der Wärmeeffekt eines Heizstoffes wird gemessen, entweder der Quantität nach, in Calorien, d. h. als Heizwert oder „absoluter Wärmeeffekt", oder der Intensität nach, in Graden Celsius (Réaumur), d. h. als Temperatur oder „pyrometrischer Wärmeeffekt".

A. Heizwert.

Die Quantität der Wärme wird ausgedrückt in Calorien; eine Calorie oder Wärmeeinheit ist diejenige Wärmemenge, welche 1 kg Wasser von 0^0 auf 1^0 C zu erhitzen vermag; ihr mechanisches Wärmeäquivalent beträgt 424 Meter-Kilogramme.

Die Verbrennungswärme der wichstigsten Heizstoffe beträgt nach neueren Versuchen:

1	kg	Kohlenstoff, als reine Holzkohle	8140	Cal.[1]
1	„	Graphit[2], zu Kohlensäure verbrannt	7900	„
1	„	Schwefel, rhombischer, zu Schwefeldioxyd	2220	„
1	„	Wasserstoff, zu flüssigem Wasser	34·200	„
1	„	„ zu Wasserdampf[3])	28·800	„
1	„	Holzkohle, zu Kohlenoxyd	2440	„

[1]) Nach Berthelot und Bunte; die Zahl ist wahrscheinlich wichtiger als die ältere 8080 von Favre und Silbermann.

[2]) Allotrope Modifikationen eines Elementes besitzen verschiedene Verbrennungswärmen; der monokline Schwefel entwickelt beim Übergang in den rhombischen Wärme, welche gleich ist der Differenz der Verbrennungswärmen beider Modifikationen; ebenso verhalten sich gelber und amorpher Phosphor.

[3]) Bei der Verbrennung von 1 kg Wasserstoff zu flüssigem Wasser wird mehr Wärme frei, als bei derjenigen zu Wasserdampf von gleicher Temperatur; in letzterem Falle wird zur Verdampfung des Wassers Wärme verbraucht, und zwar zur Verwandlung von 1 kg Wasser von 0^0 in Dampf von 0^0 606,5 Cal.; für die aus 1 kg Wasserstoff entstehenden 9 kg Wasser rund 5400 Cal., somit 34·200 — 5400 = 28·800 Cal.

1 kg Kohlenoxyd, zu Kohlensäure[1]) 2440 Cal.
1 „ Grubengas, CH_4, zu Kohlensäure und flüssigem Wasser 13·340 „
1 „ Äthylen, C_2H_4, dsgl. 12·070 „

Mit Hülfe dieser empirisch ermittelten Zahlen läfst sich der Heizwert derjenigen Brennstoffe genau berechnen, deren chemische Zusammensetzung man ermitteln kann, z. B. die der Heizgase. 1 kg Wassergas (ideales), aus gleichen Volumen Kohlenoxyd und Wasserstoff, d. h. aus $^1/_{15}$ kg H und $^{14}/_{15}$ kg CO bestehend, giebt eine Verbrennungswärme

von $^1/_{15} \times 34{\cdot}200 = 2280$ Cal.
$^{14}/_{15} \times 2440 = 2277$ Cal.
1 kg Wassergas also 4557 Cal.

Für feste und flüssige Brennstoffe läfst sich die Berechnung nur annähernd ausführen, weil man die sie zusammensetzenden einzelnen chemischen Individuen nicht kennt. Annähernd findet man den Heizwert der Steinkohle mit Hülfe der (abgeänderten) Formel von Dulong:

$$\text{Heizwert} = \frac{8140\ C + 28{\cdot}800\ (H - {}^1/_8 O) + 2220\ S - 600\ (W + {}^9/_8 O)}{100},$$

wo W das hygroskopische Wasser, C den Kohlenstoff, H den Wasserstoff, O den Sauerstoff und S den Schwefel in Prozenten bedeutet. Die Formel nimmt an, dafs sämtlicher Sauerstoff mit einem entsprechenden Teil des Wasserstoffs und der Kohle als Wasser vorhanden sei. 600 Cal. sind erforderlich, um 1 kg Wasser zu verdampfen.

Diese Berechnung ist ungenau, denn die Elemente der Kohle sind nicht als Elemente darin enthalten, sondern in mannigfachen, nicht näher bekannten Verbindungen; die Verbindungen müssen vor der Verbrennung erst unter Wärmebindung zerlegt werden; ferner ist die Vergasungswärme des Wasserstoffs nicht berücksichtigt, und namentlich wird der Sauerstoff fälschlich als mit Wasserstoff zu Wasser verbunden angesehen. Kohlen von gleicher prozentischer Zusammensetzung können einen verschiedenen Heizwert besitzen. Gleichwohl stimmt diese Berech-

[1]) Die Wärmemenge, welche bei der direkten Verbrennung von 1 kg Kohlenstoff zu Kohlensäure frei wird, ist gleich der Summe derjenigen, welche bei der Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlenoxyd, und der von dem resultierenden Kohlenoxyd zu Kohlensäure frei werden.

1 kg C giebt $2^1/_3$ kg CO = 2440 Cal.
und $2^1/_3$ kg CO geben, zu Kohlensäure verbrannt, $2^1/_3 \times 2440 = 5693^1/_3$ Cal.
Sa. $8133^1/_3$ Cal.

Diese Thatsache ist in dem Grundgesetz der Thermochemie enthalten, dem Gesetz von der Konstanz der Wärmesummen (Hess 1840): Die einem chemischen Vorgang entsprechende Wärmeentwickelung ist stets dieselbe, ob der Vorgang auf einmal oder in beliebig vielen, beliebig getrennten Abteilungen verlaufe.

nung bei Steinkohlen bis auf $\pm$ 3% und weniger des Wertes mit dem wahren Heizwert überein (Bunte). Die genaue Ermittelung des Heizwertes geschieht experimentell mittels des Calorimeters, z. B. des Wassercalorimeters von Favre u. Silbermann (1852) oder der calorimetrischen Bombe von Berthelot.

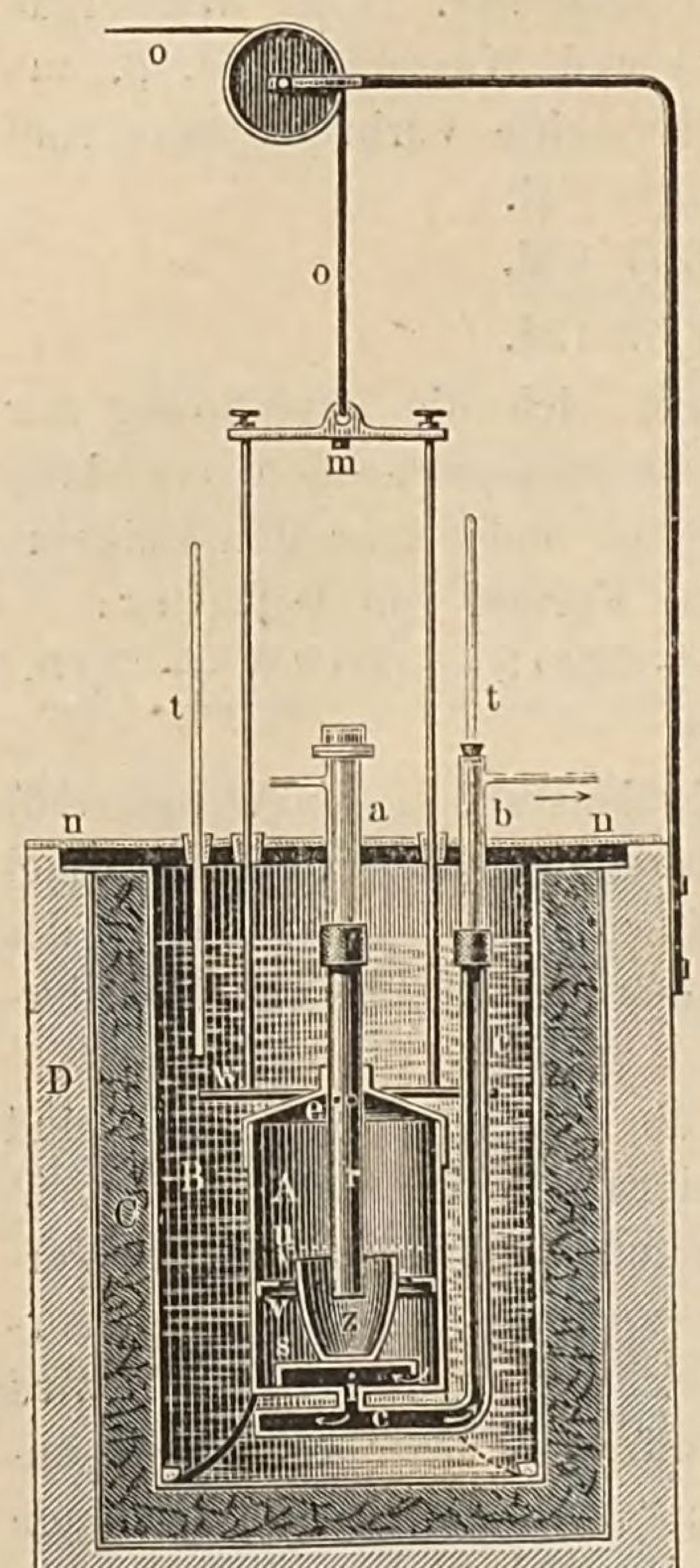


Fig. 2.

F. Fischer hat dem Wassercalorimeter folgende Form gegeben, Fig. 2. Die Verbrennung der Kohle geschieht im silbernen Verbrennungsgefäfse A, worin der mit Kohle gefüllte Platintiegel Z steht, mittels Sauerstoffs, durch a r zugeführt. Die Verbrennung wird eingeleitet durch ein bei a hineingeworfenes glühendes Kohlensplitterchen. Die Verbrennungsgase entweichen nach unten durch i, c, dann durch b. Die Verbrennungswärme wird an das Wasser im Kupfercylinder B, welcher mit Wärmeschutzmasse umgeben ist, abgegeben. Die Temperaturzunahme des Wassers wird durch das Thermometer ermittelt; m w ist Rührvorrichtung. In den bei b abziehenden Gasen sind Wasserdampf und das in der Regel neben CO_2 enthaltene CO zu bestimmen.

Nutzeffekt einer Feuerungsanlage. Für die Praxis sind Verdampfungsversuche im grofsen wertvoll, welche nicht den gesamten Heizeffekt eines Brennmaterials ermitteln, sondern den nutzbaren Teil, welcher z. B. bei einer gegebenen Feuerungsanlage auf das Wasser eines Dampfkessels übertragen wird. Man ermittelt, wie viel Wasserdampf von t° Temperatur mit 1 kg Kohle erzeugt wird.

Versuch von Schwackhöfer. 1 kg geringwertige Braunkohle mit einem calorimetrisch ermittelten Heizwerte von 4450 Cal. verdampfte 3,382 kg Wasser (nach Abzug des mechanisch verspritzten) bei 143° C[1]); Temperatur des Speisewassers

[1]) Dampfdruck in (neuen) Atmosphären = kg pro □cm

bei 99,9° C	=	0	Atm. Überdruck	bei 142,8° C	=	3	Atm. Überdruck
„ 110,8° „	=	0,5	„ „	„ 151,0° „	=	4	„ „
„ 119,6° „	=	1,0	„ „	„ 158,0° „	=	5	„ „
„ 126,7° „	=	1,5	„ „	„ 164,0° „	=	6	„ „
„ 132,8° „	=	2	„ „	„ 183,0° „	=	10	„ „
„ 138,1° „	=	2,5	„ „				

45° C. Nach Regnault erfordert 1 kg Wasser von 0°, um in gesättigten Dampf von t° verwandelt zu werden, 605,5+0,305 t Cal. Mithin wurde Wärme genutzt 3,382×(606,5+0,305)×98[1]) = 2046 Calorien. d. i. von den durch Calorimeter ermittelten 4450 Calorien 46%; dies ist der Nutzeffekt. Theoretisch müfsten durch 4450 Cal. unter den gegebenen Bedingungen 7 kg Wasser verdampft werden.[2])

Die Verluste von 54% setzen sich wie folgt zusammen:

1. durch unvollständige Verbrennung: und zwar a) durch Entweichen von Kohlenoxyd, Grubengas und Wasserstoff (Äthylen etc.) mit den Rauchgasen (Rauchgasanalyse) gingen verloren: . . .	1168,6 Cal.	= 26,3%
b) durch Entweichen von Flugrufs	97 Cal.	= 2,2%
c) durch Kohlenstoff im Aschenfall	121,2 Cal.	= 2,7%
2. durch Wärme der Rauchgase, welche mit einer Temperatur von 310° C in den Rauchkanal entwichen, gingen verloren (aus der spez. Wärme der Rauchgase ermittelt)	859 Cal.	= 19,3%
3. der Rest durch Leitung und Strahlung der Anlage .	158,2 Cal.	= 3,5%
	Sa. des Verlustes	54%

Über die Anwendung dieser Ergebnisse s. S. 16.

B. Temperatur.

Die Temperatur oder der „pyrometrische Wärmeeffekt" wird gemessen nach Graden Celsius (Réaumur etc.). Die Erzeugung einer möglichst hohen Temperatur ist bei manchen Industrieen wichtiger als die Gewinnung eines möglichst grofsen Wärmequantums, z. B. zum Schmelzen strengflüssiger Metalle, zum Brennen von Porzellan, zum Schmelzen von Glas.

Ein gegebenes Wärmequantum, in Calorien ausgedrückt, erwärmt verschiedene Stoffe auf sehr verschiedene Temperaturen; 1 Cal. erwärmt z. B. 1 kg H_2O um 1° C, 1 kg Hg um etwa 30°, 1 kg Schmiedeeisen um etwa 9°. Die Wärmekapazitäten oder spezifischen Wärmen sind verschieden, sie betragen Wasser = 1 gesetzt, für:

Quecksilber	0,0319	Stickstoff	0,2438
Schmiedeeisen	0,1112	Wasserstoff	3,4090
Gufseisen	0,2411	Atm. Luft	0,2375
Kupfer	0,0934	Kohlensäure	0,2169
Holzkohle	0,2415	Kohlenoxyd	0,2450
Eis	0,4800	Grubengas	0,5929
Wasserdampf	0,4805	Äthylen	0,4040.
Sauerstoff	0,2175		

[1]) t = 98 = Differenz von 143—45.

[2]) 1 kg reiner Kohlenstoff (= 8140 Cal.) könnte theoretisch unter gleichen Bedingungen 13,2 kg H_2O verdampfen, in Wirklichkeit verdampft 1 kg beste Steinkohle 9—10 kg H_2O.

Bei den Gasen gelten diese Zahlen für konstanten Druck, und für Temperaturen unter 200°; bei höherer Temperatur ist die spez. Wärme viel gröfser, z. B. für CO_2 bei 1000° reichlich um das Doppelte.

Die Temperatur eines Stoffes kann berechnet werden durch Division des gegebenen Wärmequantums durch die spez. Wärme des Stoffs. Bei der Verbrennung von 1 kg Kohlenstoff mit reinem Sauerstoff berechnet sich darnach theoretisch eine Temperatur von 10·235° C mit welcher die Verbrennungsprodukte entweichen, nämlich: 1 kg C giebt $3^2/_3$ kg CO_2 mit 8140 Cal.; $T = \frac{8140}{3^2/_3 \times 0{,}2169^{1)}} = 10{\cdot}235$. — Bei der Verbrennung in atm. Luft müssen durch die 8140 Cal. neben $3^2/_3$ kg CO_2 noch 8,93 kg N mit erhitzt werden, also $T = \frac{8140}{3^2/_3 \times 0{,}2169 + 8{,}93 \times 0{,}2438^{2)}}$ $= 2740^0$.

Bei der Verbrennung in atm. Luft ist die Verbrennungstemperatur eine sehr viel niedrigere, als in reinem Sauerstoff, weil in ersterem Falle der mitzuerhitzende Stickstoff viel Wärme aufnimmt; und noch beträchtlich weiter geht die Verbrennungstemperatur herab bei Anwendung eines Überschusses von Luft.

Die theoretisch berechneten Temperaturen werden aber in Wirklichkeit bei weitem nicht erreicht, weil

a) viel Wärme durch Leitung und Strahlung verloren geht;

b) weil die spezifische Wärme der Gase bei hohen Temperaturen viel gröfser ist, als angenommen; leider sind genaue Zahlen noch nicht ermittelt;

c) weil bei hoher Temperatur Dissociation stattfindet. Wasser beginnt bei 1200° sich zu dissociieren und ist bei 2500° vollständig in die Elemente zersetzt; es wird also bei einer gewissen Temperatur keine weitere Verbindung und Wärmeentwickelung stattfinden. Die berechnete Verbrennungstemperatur des Knallgases beträgt $\frac{28{\cdot}800}{9 \times 0{,}48} = 6670^0$ C. Kohlensäure beginnt bereits bei 1200° in Kohlenoxyd und Sauerstoff zu zerfallen. Die Dissociationstemperatur wechselt sehr mit der Beschaffenheit der Gefäfswände; an rauhen Flächen der Öfen zerfallen die Moleküle leichter als an glatten Glas- oder Metallflächen; an letzteren beginnt die Kohlensäure erst bei 1690° zu zerfallen. Über 2600° ist sie nicht mehr existenzfähig. Kohlenoxyd dagegen scheint bei stärkster Weissglut noch nicht zerlegt zu werden. — Indessen sind alle Temperaturangaben über 1800° zweifelhaft; Temperaturen, welche über dem Schmelzpunkt des

1) 0,2169 = spez. Wärme der CO_2 (unter 200°).

2) 0,2438 = spez. Wärme des N.

Platins liegen (1770°), kann man mit Sicherheit noch nicht messen, und selbst diese ist nach Seger zweifelhaft. Seger schätzt die Temperatur des Hartporzellan-Scharffeuers auf 1600—1700°, Le Châtelier auf 1370°.

Die höchsten Temperaturen werden erreicht (aufser durch besten Brennstoff) durch Verbrennung in reinem Sauerstoff, weil dabei kein Stickstoff mit erhitzt zu werden braucht (Problem der Zukunft); durch Vermeidung eines Luftüberschusses, der wie Stickstoff als Ballast wirkt (dieser Überschufs ist bei unseren Rostfeuerungen nicht, fast ganz aber bei der Gasfeuerung zu vermeiden); durch Trocknen der Brennstoffe, weil zum Verdampfen des Wassers viel Wärme nötig ist und weil der Wasserdampf, zumal bei seiner hohen spezifischen Wärme, wie Stickstoff als Ballast wirkt; durch Vorwärmen der Brennstoffe und namentlich der Luft, weil die Verbrennungstemperatur um so höher ist, je höher die Anfangstemperatur war; durch Beschränkung der Strahlung und Leitung a) durch Beschleunigung der Verbrennung; b) durch Beschränken der Verbrennung auf einen möglichst kleinen Raum (Anwendung von dichtem Brennstoff [Koks] und geprefster Luft), c) durch Anwendung von schlecht leitendem Ofenmaterial.

Man erreicht in der Praxis die höchsten Temperaturen im Koks-Gebläseofen (Hochofen) und im Knallgasgebläse, demnächst mit Wassergas und Leuchtgas. Für Gasfeuerung lassen sich nach Fr. Siemens bei „freier Flammenentfaltung“ Temperaturen erzielen, welche nur in der Schmelzbarkeit unseres heutigen Ofenmaterials ihre Grenze finden. Bei dieser freien Flammenentfaltung nach Siemens können die Gase in dem erweiterten Ofenraume vollständig verbrennen und übertragen ihre Wärme vorwiegend durch Strahlung.

Über das Messen hoher Temperaturen durch Pyrometer s. Posts Techn. Analyse: Pyrometrie.

Die Brennstoffe.

A. Feste Brennstoffe.

Litt.: Muck, Lehrbuch der Steinkohlenchemie 1891. Preifsig, Prefskohlenindustrie 1887.

Holz. Die Elementarzusammensetzung der wasserfreien Hölzer ist ziemlich gleich und beträgt etwa: 50% C, 6% H, 42% O, 1% N und 1% Asche. Die Hauptbestandteile sind Cellulose $C_6H_{10}O_5$ und Lignin (s. Cellulose). Frisches (grünes) Holz enthält 20—50% Wasser, lufttrockenes 10—20%. Der Heizwert ist wegen des hohen Sauerstoffgehalts gering, nämlich etwa 3000 Cal. für 1 kg lufttrockenes Holz, auch die Verbrennungstemperatur ist eine niedrige; dagegen besitzt Holz eine hohe „Brennbarkeit“, d. h. es läfst sich leicht entzünden, und hohe „Flamm-

barkeit", d. h. es brennt mit langer Flamme. Wegen seines relativ hohen Preises findet es nur in waldreichen, verkehrsamen Gegenden ausgedehntere Anwendung zur Wärmeerzeugung, oder da, wo auf sehr reines Brennmaterial Wert gelegt wird, z. B. für Glas und Porzellan. Grofse Mengen Holz werden in den dichteren Brennstoff Holzkohle verwandelt — s. trockene Destillation.

Der Torf ist das Vermoderungsprodukt von Torfmoosen (*Sphagnum-* und *Hypnumarten*), welche an sumpfigen Stellen in den gemäfsigten Klimaten, den Mooren gedeihen. Die Pflanzen sterben unten ab, und wachsen oben weiter, oft hoch über den horizontalen Wasserspiegel sich erhebend, Wasser nachsaugend (Hochmoore). Ausgedehnte Torfmoore besitzen Hannover (120 □ Ml.), Bayern, Böhmen, Irland, Rufsland etc. Der Torf wird mit Spaten gestochen — „Stechtorf" — oder mit Schnecken, Baggermaschinen oder Dampfpflügen gewonnen — „Maschinentorf" —, in Ziegel geformt und getrocknet, wobei er stark schwindet. Nach dem Grade der Vermoderung unterscheidet man: „Fasertorf", „Moortorf" und „Pechtorf", letzterer ohne erkennbare Struktur, erdig. Zur Erhöhung der Dichte wird der Torf häufig „aufbereitet", zu Brei zerrissen, gesiebt, geschlämmt und geprefst — „Prefstorf".

Der Torf hat ebenfalls wegen seines hohen Sauerstoffgehalts (30—40 $^0/_0$, lufttrocken 20—30 $^0/_0$), hohen Aschegehalts (5—10 $^0/_0$, oft über 20 $^0/_0$) und wegen der geringen Dichte nur örtliche Bedeutung als Brennstoff; auch der Prefstorf hat sich nicht allgemeiner eingebürgert. Sein Heizwert beträgt 3500—4500 Cal. Neuerdings wird Torf viel verwendet als Torfstreu, Torfmull etc. zur Desinfektion.

Braunkohle und Steinkohle. Die Steinkohlen sind wahrscheinlich Vermoderungsprodukte vorweltlicher Sumpf- und Landpflanzen (Sigillarien, Calamiten), die von Wasser zusammengeschwemmt, von Erdschichten bedeckt, bei Luftabschlufs einen langsamen Zersetzungsprozefs erlitten haben, welcher noch fortdauert. Die Ansicht Mohrs, dafs die Steinkohle, weil anscheinend strukturlos, aus Seetangen entstanden sei, wird nicht mehr für richtig gehalten, seit von Gümbell in allen Steinkohlen Reste von Holzstruktur aufgefunden hat; eingeschwemmtes Bitumen kann die verkohlende Masse dicht und homogen gemacht haben. Durch künstliche Verkohlung von Holz ist ein mit Steinkohle vollkommen identisches Produkt noch nicht hergestellt; die Natur hat vermutlich weder hohen Druck noch hohe Temperaturen angewendet. Bei dem Vermoderungsprozefs der Steinkohlen findet eine Anreicherung des Kohlenstoffs statt, während Sauerstoff mit einem Teile des Wasserstoffs und Kohlenstoffs als Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff etc. entweicht (Grubengas und vielleicht als flüssiges Destillat Erdöl, s. dies); das Endprodukt ist die kohlenstoffreiche Anthracitkohle.

Ein Mittelglied zwischen Torf und Steinkohle ist die Braunkohle, vorzugsweise aus harzreichen Hölzern der Tertiärzeit stammend. Der Fortgang der Vermoderung zeigt sich in der mittleren Zusammensetzung der festen Brennstoffe, wasser- und aschenfrei berechnet:

	Holz	Torf	Braunkohle	Steinkohle	Anthracit
C	50	60	70	82	94
H	6	6	5	5	3
O	43	32	24	12	3
N	1	2	1	1	Spur.

Braunkohle. Die bedeutendsten Lager finden sich in Böhmen (Erzgebirge), in den österreichischen Alpen, in der Provinz Sachsen u. s. w. Die Braunkohle ist stets braun bis schwarzbraun gefärbt, giebt einen braunen Strich und immer eine braune Lösung mit Natronlauge (Unterschied von Steinkohle). Sie ist reich an bituminösen (Humus-) Stoffen, enthält Stickstoff, oft sehr viel Asche, fast immer Schwefel in Form von beigemengtem Schwefelkies, und viel Wasser. Spez. Gew. 1,2—1,5 und mehr. Man unterscheidet: „Gemeine Braunkohle"; die sehr aschen- und wasserreiche „erdige" Braunkohle (40—60 % Wasser, Provinz Sachsen); „Pechkohle", dicht, strukturlos, von muscheligem Bruch, sehr politurfähig (Jet), alt und der Steinkohle am nächsten stehend; „Lignit" oder bituminöses Holz, jung, mit deutlicher Holzstruktur. Der Heizwert beträgt 3000—6000 Cal. Für die erdige Braunkohle sind besondere Feuerungsanlagen erforderlich, Treppenroste.

Steinkohle ist der bei weitem wichtigste Brennstoff. Grofse Lager besitzen England, Deutschland (Niederrheinisch-westfälisches Ruhrbecken mit 65 Flötzen und 65 M. Gesamtmächtigkeit, Saarbecken und Lager in Oberschlesien), Belgien, Vereinigte Staaten, China etc.

Die jährliche Förderung beträgt heute etwa:

England	182	Mill. t	Oesterreich-Ungarn	25[1])	Mill. t
Vereinigte Staaten	142	„ „	Belgien	20	„ „
Deutschland	89	„ „	Rufsland	4	„ „
Frankreich	25	„ „			

Deutschland förderte:

1889: 67,3 Mill. t Steinkohlen im Werte von 385 Mill. M. und
17,5 „ „ Braunkohlen „ „ „ 44 „ „
1886: 58 „ „ Steinkohlen und 15,6 Mill. t Braunkohlen.

Deutschland verbrauchte (3/4 in der Industrie):

1886: 52 Mill. t Steinkohlen, oder pro Kopf 1,1 kg und
19,7 „ „ Braunkohlen, „ „ „ 0,4 „

England verkauft auf den Kopf der Bevölkerung die 2½ fache Menge.

[1]) Davon 63 % Braunkohlen.

Die Gesamtförderung der Erde beträgt etwa 500 Mill. t. Man schätzt den Gesamtvorrat Englands auf 150 Milliarden t und berechnet, dafs in 100 Jahren die meisten Lager Englands erschöpft seien. Glücklicherweise sind, falls bis dahin nicht andere Kraftquellen, z. B. Wasserkraft und Sonnenwärme, nutzbar gemacht sind, noch ungeheuere Lager in Nord-Amerika, China, Rufsland und anderswo vorhanden.

Steinkohle ist immer schwarz, ihr Strich schwarz bis braunschwarz, Bruch meist splittrig, selten muschelig (Cannelkohle); matt oder glänzend; spez. G. 1,25—1,4. Die Zusammensetzung sehr wechselnd: 75—93 % C, 5,8—4 % H, 20—3 % O, 0,2—2 % N, 1 % und mehr S als FeS_2 und in organischer Verbindung, und 4 % Wasser in der lufttrockenen Kohle. Die Asche unterscheidet sich von der Asche jetziger Hölzer durch Überwiegen der Sulfate gegenüber den Carbonaten, sowie durch Reichtum an Thonerdesilicat (eingeschwemmt?), Eisenkies, Phosphaten etc.; sie ist meist schwer schmelzbar. Die näheren Bestandteile der Steinkohle sind unbekannt; selten läfst sich mit Äther etwas Harz ausziehen, sonst nichts; immer sind Gase eingeschlossen: CH_4, N, CO_2, C_2H_4 u. a., in Folge fortgesetzter Vermoderung. Beim Liegen an der Luft findet Gewichtsabnahme durch langsame Oxydation statt, welche durch einen Gehalt an Schwefeleisen und an Feuchtigkeit sich bis zur Entzündung steigern kann (brennende Flötze im Erdinnern).

Die zum Teil aufserordentlich verschiedenen Steinkohlensorten unterscheidet man als 1. Magerkohle, d. i. solche, welche wenig O und H enthält, beim Erhitzen nicht schmilzt, wenig Gas abgiebt und sich schwer entzündet; dazu gehört namentlich Anthracit. 2. Fettkohle enthält viel H, weniger O, giebt beim Erhitzen viel kohlenstoffreiche Gase und flüssige Destillate ab, schmilzt, ist leicht brennbar und eignet sich namentlich gut zur Leuchtgasberereitung, z. B. Cannelkohle. 3. Flammkohle enthält viel H und O, giebt erhitzt auch viel Gase, aber weniger kohlenstoffreiche, viel CH_4, H, CO, CO_2, brennt mit langer Flamme und eignet sich auch zur Gasbereitung, sowie zum Brennen von Thonwaaren. Den höchsten Wert besitzt eine gute Gaskohle. — Je mehr flüchtige Stoffe die Kohle giebt, desto weniger Koks giebt sie, und umgekehrt.

Nach dem Verhalten beim Erhitzen kann man die Steinkohlen auch einteilen in Sandkohle, Sinterkohle und Backkohle; Fettkohlen sind immer Backkohlen, Flammkohlen können pulverige, gesinterte oder geblähte Koks liefern. Nach dem äufseren Ansehen unterscheidet man Glanz-, Matt- und Faserkohle. Die Steinkohlen kommen in den Handel als „Förderkohle“, d. h. unmittelbar wie sie gefördert werden, oder gesiebt, von gleichem Korn als „Nufskohle“ etc. Das Kohlenklein wird zur Koks- und Brikettfabrikation

verwertet. Der Heizwert beträgt 6000—7000 Cal., vom besten Anthracit bis 8000 Cal. — 1 t Kohlen kostet an der Zeche in Westfalen (1892) 10—11 Mk., in Berlin das Doppelte.

Kohlenziegel, Briketts. Die bei der Förderung und Zerkleinerung der Steinkohlen erhaltenen Abfälle werden teils zur Koksgewinnung benutzt, teils zu Briketts geformt, um sie als Brennstoff zu verwerten. Nach dem „Aufbereiten“ (Schlämmen, Sieben) wird das Steinkohlenklein mit Asphalt, Pech, Harzen, Melasse und anderen Bindemitteln (bis 5 %) durch sehr starken Druck in Formen zu Ziegel gepreſst. — Ebenso werden die erdigen Braunkohlen der Prov. Sachsen als Braunkohlenbriketts verwertbar gemacht. Die groſsen Schwierigkeiten, diese sehr wasserreichen Braunkohlen zu haltbaren Briketts zu pressen, sind erst neuerdings überwunden durch voraufgehendes Trocknen in geeigneten Apparaten, z. B. in cylinderförmigen Etagen-Trockenapparaten, in welchen das von groben Stücken abgesiebte nasse Kohlenklein auf Platten durch Schaber hinabbewegt wird, während Luft von 70^0 von unten entgegenströmt. Dann wird die noch 15—18 % Wasser enthaltende Masse in starken Stahlcylindern bei 1000—1500 Atm. Druck bei 75^0 in handliche Stücke, z. B. von 7 × 15 cm Querschnitt gepreſst, ohne Zusatz eines Bindemittels, da der Bitumengehalt der Braunkohle ein dauerndes Zusammenbacken bewirkt.

Briketts haben, weil dichter und ärmer an Asche, höheren Heizwert als Kohle, sind auch billig und werden viel angewendet auf Lokomotiven, Dampfern, weil sie wenig Raum einnehmen, in Haushaltungen, weil sie nicht schmutzen und langsam abbrennen. Deutschland stellte 1887 in 56 Fabriken 16 Mill. Ctr. Braunkohlenbriketts her, 1 Ctr. 40—45 Pf.

Über die künstlichen festen Brennstoffe: Koks und Holzkohle s. unter „Trockene Destillation.“

Etwas über Feuerungsanlagen für feste Brennstoffe.

Litt.: Scholl, Führer des Maschinisten (10. Aufl.) 1883.

Die Wärmeerzeugung resp. -Übertragung geschieht in Öfen. Man unterscheidet

1. Öfen, in welchen der zu erhitzende Stoff mit dem Brennstoff in unmittelbarer Berührung ist, bezw. beide mit einander gemischt werden: Hochöfen, Schachtöfen zum Ausschmelzen von Eisen, Kupfer, Blei etc. aus den Erzen. Frischherde zum Frischen von Eisen. Der Brennstoff hat meist noch den Zweck chemische Umsetzungen, Reduktionen zu bewirken.

2. Öfen, in denen der zu erhitzende Stoff nur von den Feuergasen berührt wird: Flammöfen. Auch hier sollen oder können die Feuergase chemische Veränderungen, Oxydation oder Reduktionen bewirken. Puddelöfen.

Öfen, mit gleichzeitiger Anwendung von Prinzip 1 und 2 sind die meisten Kalköfen, auch Ringöfen.

3. Öfen, in denen der zu erhitzende Stoff weder vom Brennmaterial noch von den Feuergasen unmittelbar berührt wird: Muffelöfen, Destillierblasen, Pfannen, Dampfkessel etc.

Als Unterlage] für die festen Brennstoffe für Öfen 2 und 3 dient in der Regel ein Rost, eine aus eisernen Stäben bestehende durchbrochene ebene oder geneigte Fläche, auf welcher der Brennstoff durch unten zutretende Luft verbrannt wird. Die Feuergase gelangen vom Rost zur Feuerbrücke, welche den Rost abschliefst und Brenngas und Luft durchmischt — infolge der durch die Verengung entstehenden gröfseren Zuggeschwindigkeit, ähnlich wie bei den Petroleumlampen die Einschnürung des Cylinders ein Eindringen der Luft in die Flamme bewirkt. Dann kommen die brennenden Gase zum Herd, wo die vollständige Verbrennung und die Übertragung der Wärme stattfindet; damit letzteres vollständig geschehe, mufs die Heizfläche (Ofen 3) genügende Gröfse und Wärmeleitungsfähigkeit besitzen. Zuletzt werden die Feuergase (Rauchgase) abgeführt durch den Rauchkanal (Fuchs) zur Esse (Schornstein); letzterer hat den doppelten Zweck, die zur Verbrennung nötige Luft anzusaugen und schädliche Verbrennungsprodukte: SO_2 und Rufs fortzuführen. Die saugende Kraft, der „Auftrieb“ der Esse entspricht der Differenz der Gewichte der warmen Luftsäule im Innern der Esse und einer äufseren Lufssäule von gleicher Höhe und Durchmesser; sie nimmt zu mit der Höhe der Esse und mit der Temperatur der Rauchgase; eine Temperatur von 200—250° ist nötig, bei höherer findet grofser Wärmeverlust statt (s. S. 9), namentlich, wenn gleichzeitig bei zu stark saugender Wirkung mehr Luft, als zur Verbrennung nötig ist, dem Rost zugeführt wird. Die genaue Regulierung des Zuges in der Esse geschieht durch den im Fuchs angebrachten Rauchschieber und durch die verstellbaren Thüren des Aschenfalls unter dem Rost.

Die gröfste Wichtigkeit für eine gut geregelte Verbrennung hat der Rost. Derselbe soll bei grofser Festigkeit eine grofse Rostfugenfläche besitzen, aber so, dafs die Kohlen nicht durchfallen. Der gewöhnliche ebene oder schwach geneigte Planrost wird periodisch beschickt, wodurch die Verbrennung eine sehr ungleichförmige wird. Beim Öffnen der Feuerthüren und nach dem „Abschlacken“, d. i. Reinigen des Rostes von Schlacken, strömt von vorn und von unten viel Luft ein, viel Wärme fortführend, sodafs Abkühlung des Feuers, selbst bis zum Verlöschen, stattfindet, und Kohlenoxyd und andere unvollständig verbrannte Gase entweichen können. Nach dem Aufwerfen der frischen Kohlen findet zunächst trockene Destillation derselben statt, Wasserstoff, Grubengas, Kohlenoxyd etc. entweichen in Strömen, deren Verbrennung nicht möglich ist, wenn durch den hoch bedeckten Rost nicht genügend Luft durchdringen kann. Durch unvolländige Verbrennung kohlenstoffreicher Kohlenwasserstoffe entsteht auch der Rufs, der an sich zwar nur einen geringen Verlust an Brennstoff repräsentiert, weil er sehr leicht ist (s. S. 9), aber immer ein Zeichen schlecht geregelter Verbrennung, und in der Regel von einem weit empfindlicheren Verlust an brennbaren Gasen begleitet ist; auch die Umgebung im hohen Grade belästigt. Indes ist ein zu grofser Überschufs von Luft, wodurch das Rufsen

vermieden wird, noch verlustreicher, und es kann nicht genug geraten werden, den Verlauf der Verbrennung durch öftere Rauchgasanalysen zu verfolgen, und zuverlässige tüchtige Heizer anzustellen. Bei einem im Grofsen ausgeführten Wettheizversuche in Magdeburg (Weinlig 1885) unter geschulten Heizern, hat der beste Heizer mit 1 kg Kohlen 6,89 kg Wasser, der schlechteste nur 4 kg verdampft, unter ganz gleichen Bedingungen. Bei einer gleichen Versuchsreihe in Petersburg wurden 6,29 bis 8,41 kg Wasser verdampft; bei einem anderen Versuch betrugen die Unterschiede nur 11,2 %. Je besser der Kessel und je kleiner die Rostfläche, desto geringer wird der Einflufs des Heizers.

Mechanische Vorrichtungen, um das periodische Beschicken des Planrostes zu einem ununterbrochenen zu machen, haben sich im allgemeinen nicht bewährt. Vorteilhaft ist der „Doppelrost", bestehend aus zwei abwechselnd zu beschickenden Rosten mit gemeinsamem Feuerherd; die unverbrannten Gase des einen und die überschüssige Luft des andern Rostes gleichen sich einigermafsen aus, wenn für genügende Mischung der beiden Gasströme gesorgt wird. Eine gleichmäfsige Verbrennung gestattet der viel eingeführte geneigte Rost nach Cario.

Sehr rationell und rufsfrei sind Rostfeuerungen, welche gestatten, die anfangs gebildeten gasförmigen Produkte der trockenen Destillation, mit Luft gemischt, durch die glühende Kohlenschicht zu leiten, wodurch die kohlenstoffreichen Kohlenwassersoffe in Grubengas, Wassertoff und Kohle zerlegt und leichter verbrennlich werden. So hat man versucht, den Gasstrom von oben nach unten durch den Rost zu führen, oder die frischen Kohlen nicht oben auf, sondern unter die glühende Kohlenschicht zu schieben (Schulz' Rost, Langens Etagenrost). Gut bewährt hat sich die Wilsmannsche Wehrfeuerung (Fig. 3). Der auf dem Rost a befindliche Brennstoff ist nach hinten zu so hoch aufgeschichtet, dafs er den Raum zwischen der Feuerbrücke und dem aus feuerfesten Steinen gebildetem Wehr b abschliefst, so dafs kalte Luft von der Feuerthüre f aus nicht in die Feuerzüge gelangen kann. Die Verbrennungsluft tritt von unten durch den Rost, die entweichenden unvollständig verbrannten Gase werden durch eine weitere regulierbare Luftmenge, die bei c eintritt, vollständig verbrannt. Die nach vorn entweichenden Gase werden durch d in die Flamme geführt. Durch den verstärkten Widerstand wird indessen die Leistung des Rostes vermindert. Diese und ähnliche Feuerungsanlagen bilden den Übergang zur Generatorgasfeuerung (s. S. 19).

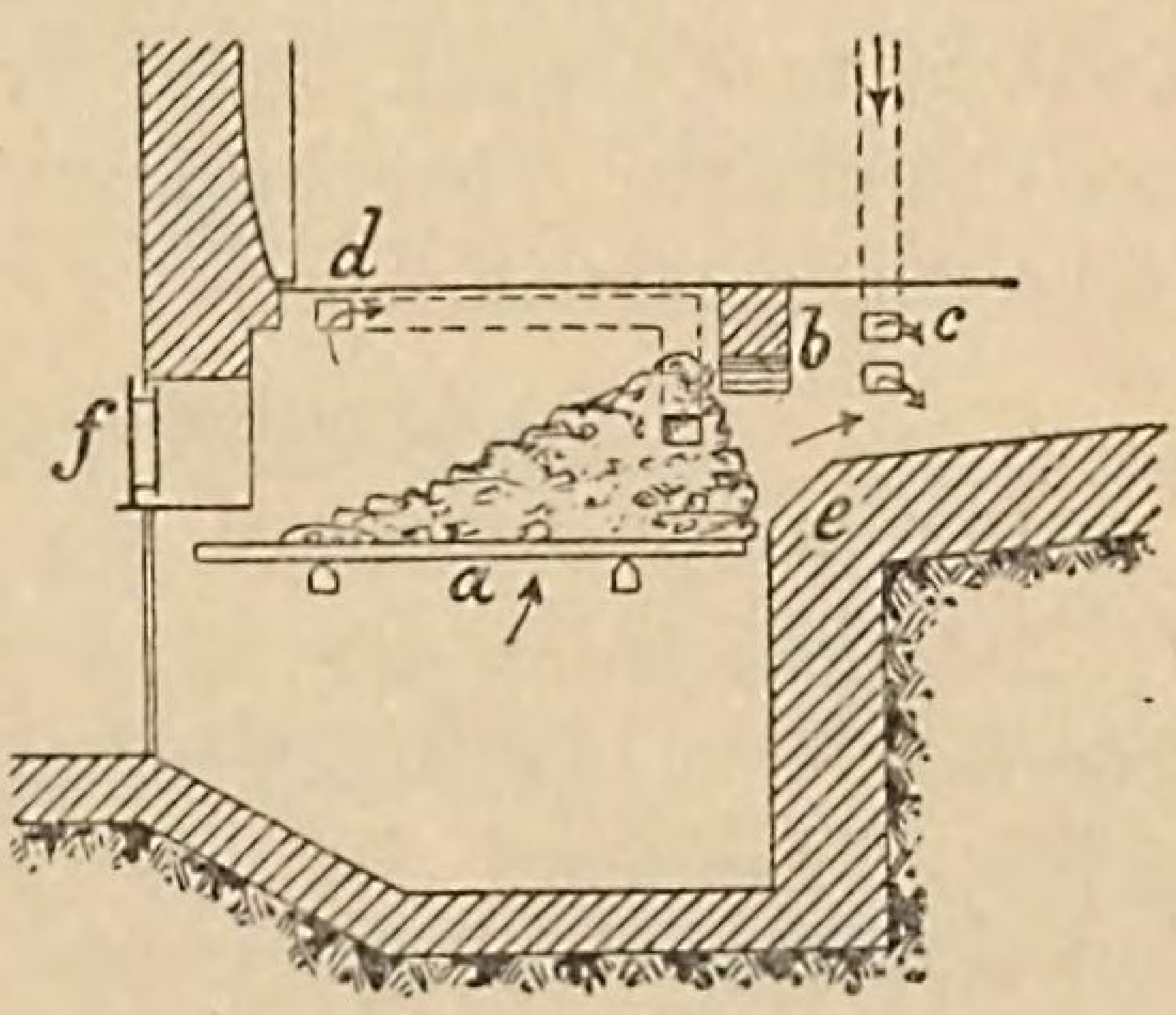


Fig. 3.

Rationeller als der Planrost ist der Treppenrost, welcher mit Recht mehr und mehr in Aufnahme kommt und eine ununterbrochene selbsthätige Beschickung ermöglicht, der immer angewandt werden mufs für feinkörniges Brennmaterial, z. B. erdige Braunkohle, welche durch die Fugen eines Planrostes hindurchfällt. Der Treppenrost, welcher aus treppenförmig übereinander-

liegenden horizontalen flachen eisernen Roststäben besteht, wird oben durch einen Fülltrichter beschickt, das Brennmaterial rutscht in dem Maſse, als es unten verbrennt, von oben ununterbrochen nach. Der Neigungswinkel muſs der Rutschfähigkeit des Brennstoffes angepaſst sein — s. Fig. 5, S. 21.

Ruſs läſst sich bei jeder Feuerung vermeiden, wenn man an Stelle der gasreichen Stein- oder Braunkohlen die theureren Koks oder Anthracitkohlen verwendet.

B. Flüssige Brennstoffe

haben nur örtliche Bedeutung. Das Erdöl ist trotz seines sehr hohen Heizwertes (10000—11000 Cal.) als Heizstoff in der Regel zu teuer. In Baku heizt man seltener mit rohem Erdöl, vielmehr in der Regel mit den Erdölrückständen, an welchen das dortige Erdöl so reich ist, sowohl die Destillierblasen wie Dampfkessel, ebenso die Dampfer auf dem Caspisee, der Wolga und die Eisenbahnlokomotiven. Bei uns versucht man, den Steinkohlenteer bei seinem niedrigen Preise zum Heizen der Gasretorten zu benutzen, jedoch mit wenig Erfolg, da der sehr dickflüssige Teer leicht die Zuleitungsrohre verstopft.

Damit die flüssigen Brennstoffe einigermaſsen ohne Ruſs verbrennen, müssen sie durch enge Düsen mittels Dampfstrahl- oder Luftzerstäubers in einem weiten Raum unter dem Kessel etc. zerstäubt werden; durch eine regulierbare Thür wird soviel Luft zugelassen, daſs eben rauchlose Verbrennung eintritt.

C. Gasförmige Brennstoffe. Gasfeuerung.

Der gröſste Übelstand der gewöhnlichen Rostfeuerung, der groſse Wärmeverlust durch den zur vollständigen Verbrennung unvermeidlichen beträchtlichen Luftüberschuſs wird bei der Verbrennung von Gasen, welche sich leichter mit Luft innig mischen lassen, auf ein geringes Maſs beschränkt; man kommt hier in der Regel mit dem 1,1 bis 1,3 fachen der berechneten Luftmenge aus. Auch sonst sind die Vorzüge der Gasfeuerung sehr erhebliche, nämlich

a) Sowohl Heizgase wie Verbrennungsluft lassen sich leicht vorwärmen, so daſs eine sehr hohe Verbrennungstemperatur erzielt werden kann, selbst mit geringwertigem Brennstoff (Siemens Wärmespeicher);

b) die Verbrennung ist leicht zu regeln; die Flamme kann nach Bedarf zu einer oxydierenden oder zu einer reduzierenden gemacht werden;

c) die Verbrennung ist reinlicher, die Flamme ist frei von Flugasche und Ruſs, und darf mit Glas und anderen Stoffen in unmittelbare Berührung kommen.

Allerdings erfordert die Gasfeuerung eine kostspielige Anlage, so daſs sie vorzugsweise für gröſsere Betriebe geeignet ist.

Die erste Anregung zur Gasfeuerung gaben die an Kohlenoxyd reichen Hochofengase (Gichtgase), welche Faber du Faur in Wasseralfingen 1837 zur Heizung im Groſsen verwertete, und welche 1838 Bunsen untersuchte.

Diese Versuche führten zur Herstellung eines kohlenoxydhaltigen Gases, unabhängig von den Hochöfen, des Generatorgases oder Luftgases. In besonderen Feuerungsanlagen, den Generatoren oder Gaserzeugern, wird durch unvollständige Verbrennung einer genügend hohen und heifsen Kohlenschicht mit Luft (Primärluft) das Luftgas, wesentlich ein Gemisch von Kohlenoxyd und Stickstoff, hergestellt; dies Luftgas wird zum eigentlichen Herd der Verbrennung fortgeleitet, wo es mit einer neuen Luftmenge, der Sekundärluft, vollständig zu Kohlensäure (und Stickstoff) verbrennt.

Diese hauptsächlichste Art der Gasfeuerung wurde zuerst 1839 auf den Hüttenwerken Mägdesprung (von Bischof) und Jenbach angewendet; ihre allgemeinere Einführung in die Praxis datiert aber erst seit den 60er Jahren, seit W. und Fr. Siemens durch Konstruktion der Wärmespeicher (Regeneratoren) die Wärme der abziehenden Rauchgase zum Vorwärmen der Heizgase und der Verbrennungsluft nutzbar machten. Jetzt wird die Gasfeuerung in der Glasindustrie und in den Leuchtgasfabriken fast ausschliefslich, und sehr viel in der Keramik, Metallurgie (zum Metallschmelzen und Schweifsen) und in vielen andern Industrieen verwendet.

Luftgas oder Generatorgas. Das durch unvollständige Verbrennung von Koks mit Luft entstehende iheale Luftgas würde bestehen aus:

34,4 % CO (Volum oder Gewicht)
65,6 % N

Die Luft enthält 20,8 Vol. % O auf 79,2 Vol. % N; 20,8 Vol. O geben 41,6 Vol. CO auf 79,2 Vol. N, oder 34,4 auf 65,6.

In Wirklichkeit ist dem Luftgase stets etwas Kohlensäure beigemengt und wenn statt Koks: Steinkohle, Braunkohle oder Torf angewendet werden, auch die durch trockene Destillation entstehenden Gase: Wasserstoff, Grubengas, Äthylen und Wasserdampf. Unter 1000° entsteht auch bei überschüssiger Kohle vorwiegend Kohlensäure, während weifsglühende Kohle zunächst stets zu Kohlenoxyd verbrennt (s. Dissociation, S. 10). Zwei Proben Luftgas enthielten:

	I.		II.	
CO	= 22,8 Vol. %	32,4 %	19,5 Vol. %	27,3 %
H	= 2,2 „ „		5,7 „ „	
CH_4	= 7,4 „ „		— „ „	
C_2H_4	= — „ „		2,1 „ „	
CO_2	= 3,6 „ „	67,6 %	7,7 „ „	72,6 %
O	= 0,5 „ „		— „ „	
N	= 63,5 „ „		64,9 „ „	
	100,0 „ „		99,9	

Das Gas I enthielt 32,4 % brennbare und 67,6 % „tote“ Gase; Gas II 27,3 % resp. 72,6 %. Gas II war bedeutend reicher an Kohlensäure, infolge weniger sorgfältiger Herstellung.

Heizwert. Ein Kubikmeter Luftgas entwickelt bei der Verbrennung etwa 1000 Cal.; die Verbrennungstemperatur ist niedrig infolge des hohen Gehaltes an Stickstoff, so dafs die Flamme durch geringe Abkühlung schon zum Erlöschen gebracht werden kann.

Bei der Erzeugung des Luftgases, also bei der Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlenoxyd, wird bereits fast $^1/_3$ der Verbrennungswärme des Kohlenstoffes (2440 Cal. von 8140) im Gaserzeuger frei; dieser Teil geht verloren, wenn das heifse Luftgas aus dem Gaserzeuger in langen Kanälen zum Herd der Verbrennung geleitet wird, so dafs es sich bis dahin abkühlen kann. Das würde ein grundsätzlicher Fehler dieser Gasfeuerung sein, wenn es nicht gelänge, ihn gröfstenteils zu vermeiden a) bei „heifsem Gang", d. h. hoher Temperatur des Gaserzeugers und Koksfeuerung durch möglichste Kürzung des Gaskanals; der Gaserzeuger soll sich dicht neben dem Ofen befinden, so dafs die im Gaserzeuger entwickelte Wärme den Gasen noch innewohnt, wenn sie zur Verbrennung im Feuerherd gelangen; b) wo lange Kanäle nicht zu vermeiden sind, durch möglichst kalten Gang des Gaserzeugers, so dafs das Luftgas mit niedriger Temperatur den Gaserzeuger verlassen und nicht viel Wärme unterwegs verlieren kann. Der kalte Gang wird erzielt α) durch Vergasen von Stein- und Braunkohle und von Torf, wobei ein Teil der im Gaserzeuger erzeugten 2440 Cal. zur trockenen Destillation des Brennstoffes verwendet wird, mithin in Form von H, CH_4, C_2H_4 den Gaserzeuger verläfst und später, bei der Verbrennung dieser Gase im Herd wieder zum Vorschein kommt (verloren geht dabei aber der in den Gaskanälen sich absetzende Teer); β) noch wirksamer durch Einführung von Wasserdampf (Ebelmen) in den Gaserzeuger. Man bringt unter den Rost des Gaserzeugers ein Gefäfs mit Wasser; die strahlende Wärme und die herabfallenden Schlacken verdampfen Wasser, welches durch die glühenden Kohlen des Gaserzeugers in H und O zerlegt wird, unter beträchtlicher Wärmebindung. Diese Wärme ist nicht verloren, sondern latent im Luftgas enthalten, sie wird bei der nachherigen Verbrennung des Wasserstoffs wieder frei (s. unter Wassergas). So gelingt es, mittels Wasserdampf Wärme vom Gaserzeuger latent zum sekundären Verbrennungsherd zu führen, theoretisch ohne absoluten Wärmegewinn oder Verlust, aber unter bedeutendem Gewinn für die praktische Ausnutzung desselben. Von diesem Prinzip der Einführung von Wasserdampf wird jetzt fast immer bei der Luftgasfeuerung Gebrauch gemacht.

Eine Luftgasfeuerung besteht aus 1. Gaserzeuger, 2. Gaskanal, 3. Ofen (Herd), 4. Wärmespeicher (Regenerator, Rekuperator) 5. Esse. Der Gaserzeuger (Generator) a (Fig. 4[1])) ist der mit Kohle gefüllte Schacht, welcher durch

[1]) Fig. 4, 5 und 6 nach Stegmann.

den eisernen Fülltrichter b beschickt wird; der Deckel c schliefst letzteren durch eine mit Sand gefüllte Rinne (Zarge) dd gasdicht. Unten befindet sich der Planrost f; durch die seitlichen Öffnungen gg kann dieser von Schlacken gereinigt werden. Auf dem Rost findet Verbrennung statt; die anfangs etwa gebildete Kohlensäure wird durch die darüberliegende Schicht glühender Kohlen zu Kohlenoxyd reduziert. Damit die Luft nicht ungenützt an den Wänden emporsteigen kann, ist der Schacht unten verengt. Das Luftgas entweicht durch den Gaskanal e, welcher von h aus gereinigt werden kann. Für feinstückiges geringwertiges Brennmaterial geeignet ist der Treppenrost-Gaserzeuger Fig. 5. Die Kohlen rutschen durch den Fülltrichter auf der Rutschplatte d und weiter auf den Treppenrost f hinab, zuletzt auf einen kleinen Planrost g. Von Wichtigkeit sind der Neigungswinkel des Treppenrostes und die Weite i k, welche die Schütthöhe des Brennstoffes bestimmen; bei grofser Schütthöhe wird der Durchgang der Gase erschwert, bei zu kleiner geht Kohlensäure hindurch. Der Fülltrichter mit doppeltem Verschlufs ermöglicht das Füllen ohne Gasverlust.

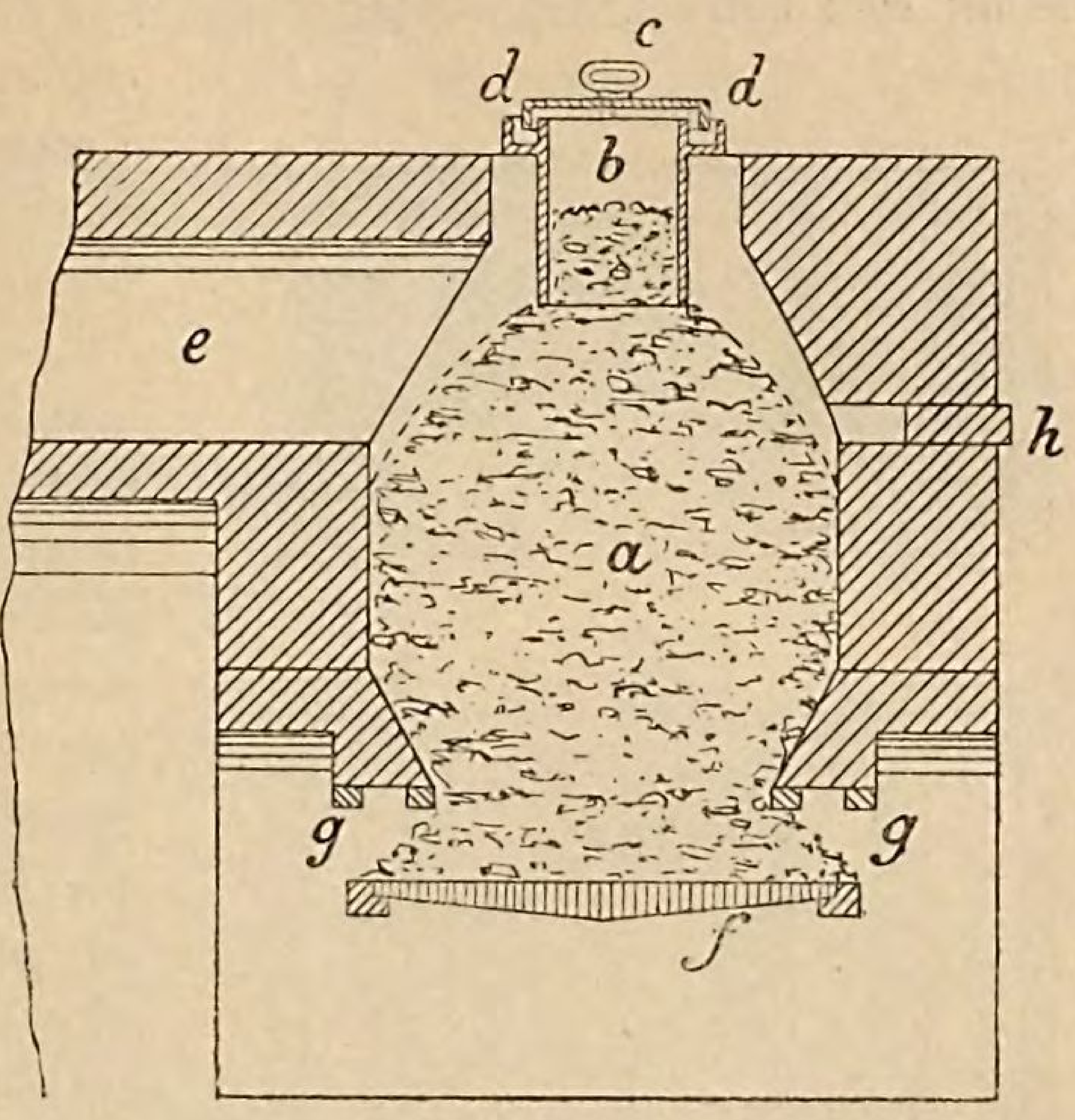


Fig. 4.

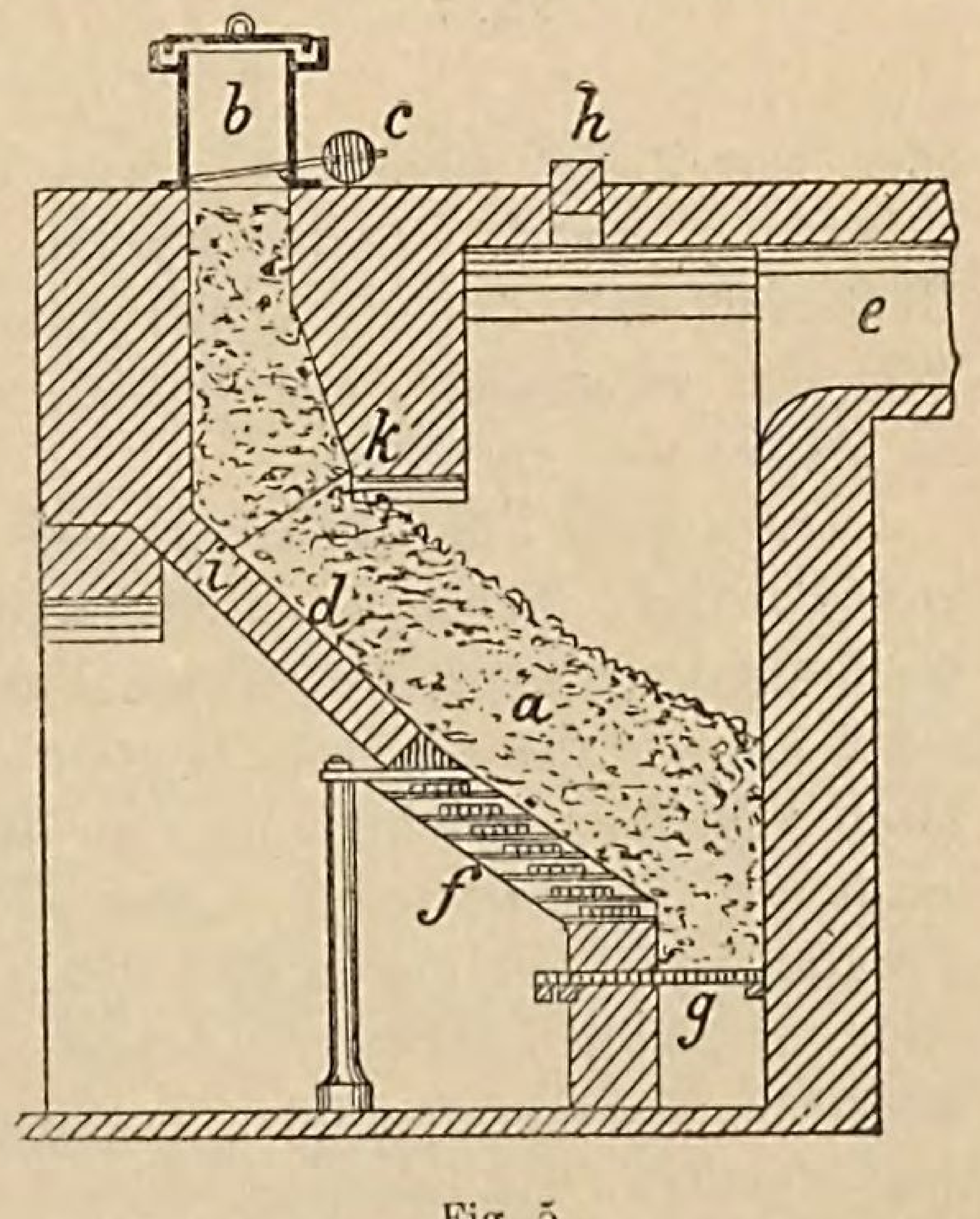


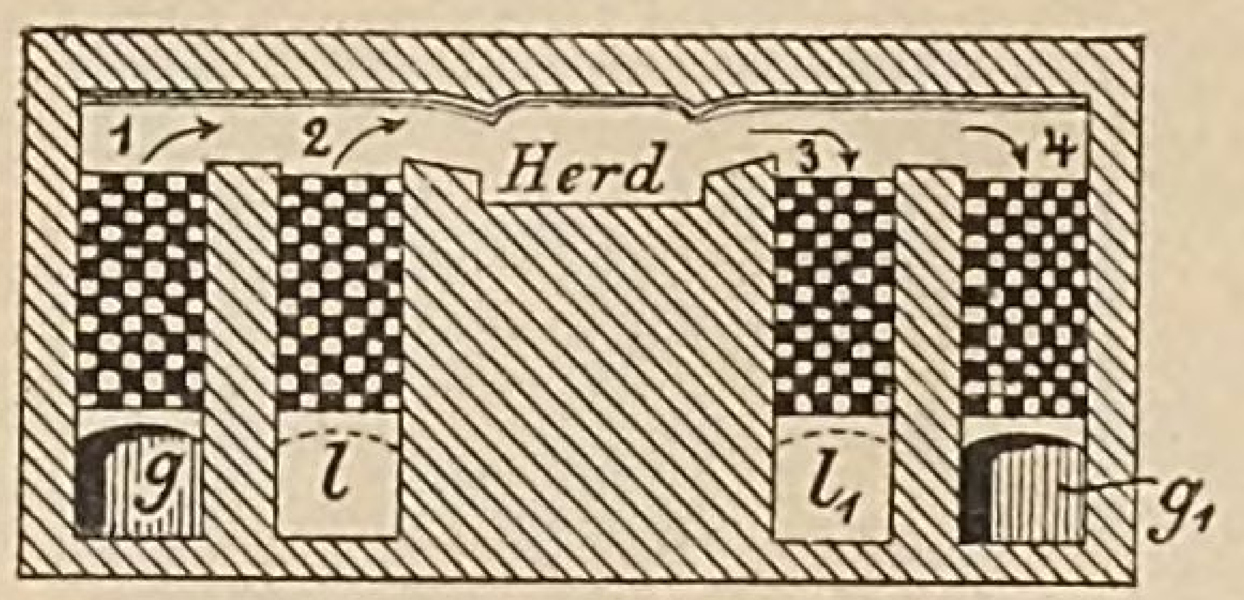
Fig. 5.

Ein Gaserzeuger mit heifsem Gang ist der Schlitzgenerator von Liegel. für Koks, der unten, statt durch einen eisernen Rost, durch Schamotteschlitze geschlossen ist, durch welche die Schlacke geschmolzen hindurchfliefsen soll. Der Gaserzeuger von Gröbe-Lürmann für Steinkohlen besteht aus zwei Abteilungen; in der ersten werden durch die Abhitze der Öfen die Steinkohlen verkokt, in der zweiten, dem eigentlichen Gaserzeuger, die Koks vergast, wodurch ebenfalls heifser Gang erzielt wird. Die Siemensschen Treppenrost- Gaserzeuger für erdige Braunkohle event. mit Zuführung von Wasserdampf gehen kalt, müssen auch kalt gehen, wenn sie mit Siemensschen Wärmespeichern verbunden sind.

Die Wärmespeicher (Regeneratoren) von Gebr. Siemens dienen dazu,

die oft sehr beträchtliche Wärmemenge, welche aus den Ofen ungenutzt in den Schornstein entweichen würde, auf das Luftgas und die Sekundärluft vor der vollständigen Verbrennung im Ofen zu übertragen, wodurch zugleich eine bedeutende Erhöhung der Ofentemperatur erzielt wird. Siemens' Wärmespeicher bestehen aus vier Kammern, die, mit feuerfesten Steinen gitterartig ausgesetzt, paarweis zusammengehören (Fig. 6). Die noch heifsen Verbrennungsgase des in der Fig. dargestellten Gasschweifsofens passieren das Paar 1 und 2, ehe sie zur Esse gelangen und geben ihre Hitze an die Steine ab; nach einiger Zeit werden die Verbrennungsgase durch das zweite, inzwischen abgekühlte, Paar Kammern geleitet, während durch Kammern 1 und 2 Luftgas und Sekundärluft von aufsen eintreten, um erhitzt dem Ofen zugeführt zu werden, und so abwechselnd fort. Die Gaskanäle, welche Gaserzeuger, Wärmespeicher, Ofen und Esse mit einander verbinden, sind so angeordnet, dafs durch Umstellen von zwei Wechselklappen w und w[1] (Fig. 7), oder vermittelst eines Drehventils die Gase abwechselnd zu den Kanälen g und l, bezw. g_1 und l_1 geleitet werden können. Diese Wärmespeicher haben den Übelstand, dafs das Steingitter mit der Zeit durch Flugstaub der Öfen, durch Teer etc. verschlackt, und dafs die eisernen Wechselklappen (Drehventile) kein zu heifses Gas vertragen.

Fig. 6.



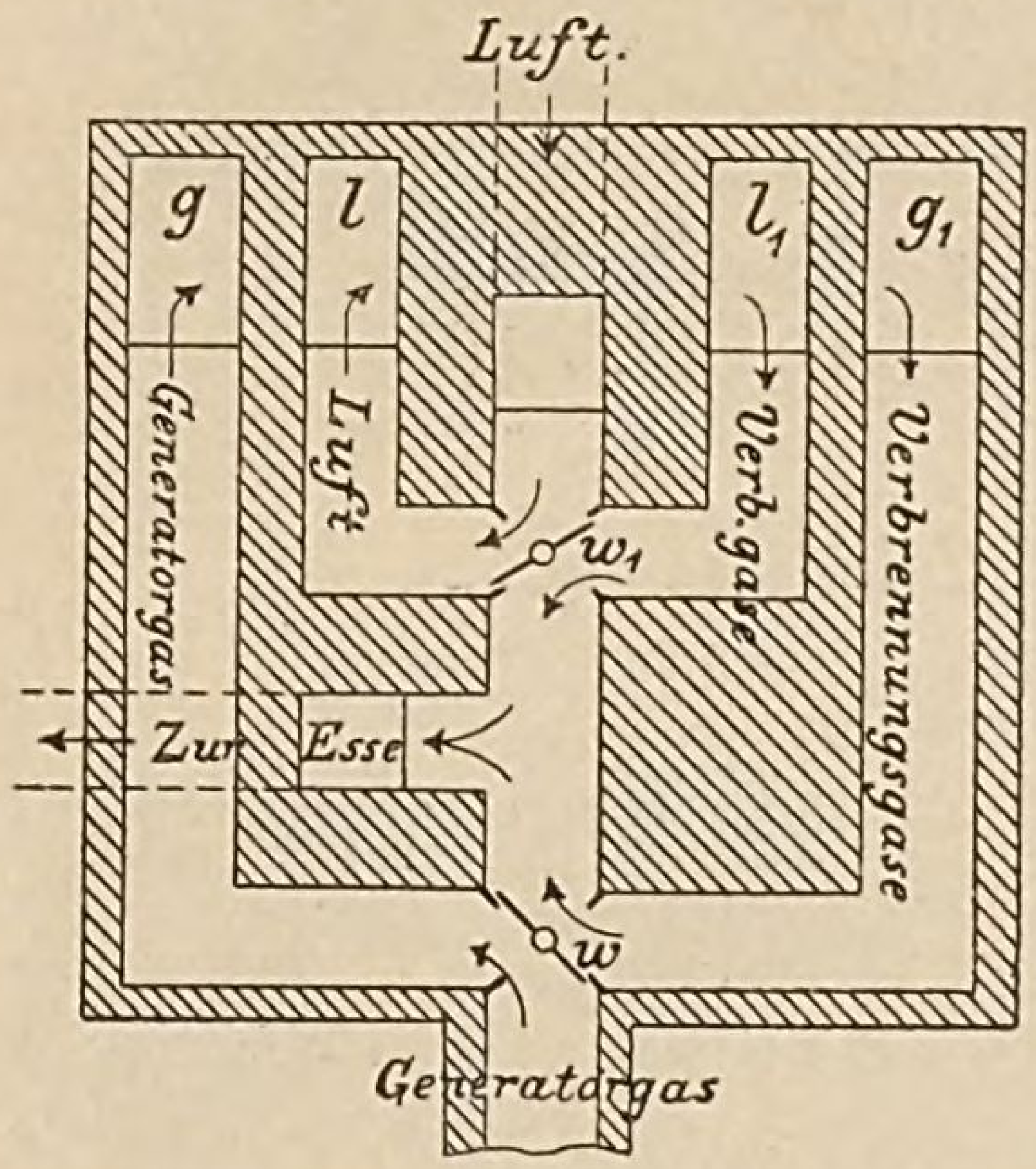


Fig. 7.

Letzteren Übelstand vermeidet die sogenannte Rekuperativfeuerung von Ponsard, Nehse u. a., bei welcher die aus dem Ofen abziehenden Verbrennungsgase nicht abwechselnd durch verschiedene Wärmespeicher, sondern durch ein und dasselbe Kanalsystem zur Esse geleitet werden, neben welchem ein zweites Kanalsystem hinläuft, von dem ersten durch eine möglichst dünne, aber gasdichte Wand getrennt; durch diesen zweiten Kanal wird die Sekundärluft, den Rauchgasen entgegen, dem Ofen zugeführt. Man hat also nur Lufterhitzer und verzichtet auf das Vorwärmen des Luftgases, was auch überflüssig ist, wenn der Gaserzeuger dicht neben dem Ofen steht. Solche Anlagen sind sehr ausgedehnt in den Leuchtgasanstalten und für Glaswannenöfen im Gebrauch und sollen dort beschrieben werden.

Gichtgas, Hochofengas.

Das in den Hochöfen durch Reduktion der Eisenoxyde mit Kohle gewonnene Gas ist im wesentlichen ähnlich zusammengesetzt wie Luftgas, enthält aber mehr, im Mittel 10 % Kohlensäure, und besitzt nur geringen

Heizwert, so dafs es nur zum Heizen von Dampfkesseln und Winderhitzern geeignet ist; auch ist sein Gehalt an Flugstaub lästig. Das dicht unter der Gicht geschöpfte Hochofengas ist kohlensäurereicher als das aus tieferen Schichten; werden statt Koks Steinkohlen verwendet, so enthält das Gichtgas auch Wasserstoff und Grubengas. Näheres s. bei Hochofen.

Die bei der Koksgewinnung auftretenden Gase werden gleichfalls zur Heizung verwertet (s. Koks).

Wassergas.

Von grosser Bedeutung ist und wird für die Zukunft noch mehr das Wassergas, ein Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd, welches durch Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Kohle entsteht. Es ist seit Mitte der 70er Jahre von den Amerikanern (Lowe) in die Praxis eingeführt, und zwar zunächst zur Beleuchtung. In den Vereinigten Staaten finden sich (neben guten Gaskohlen) längs der Ostküste grofse Lager von Anthracit und andererseits die grofsen Erdöllager; ersterer liefert Wassergas, dessen nicht leuchtende Flamme durch Karburieren mit Erdölrückständen leuchtend gemacht wird (s. Leuchtgas). In Europa dient es bis jetzt nur in beschränktem Umfange als Heizgas zur Erzeugung hoher Temperaturen.

Wasserdampf und glühender Kohlenstoff setzen sich bei 1000 bis 1200° glatt um in gleiche Moleküle Wasserstoff und Kohlenoxyd:

$$C + H_2O = CO + 2H;$$

während bei niederer Temperatur auch Kohlensäure entsteht:

$$C + 2H_2O = CO_2 + 4H.$$

Beide Vorgänge vollziehen sich unter bedeutender Wärmebindung. Das nach der ersteren Gleichung erhaltene Gasgemisch wäre das ideale Wassergas, bestehend aus

$$\left.\begin{array}{l} 50 \text{ Vol. } \% \text{ H} \\ 50 \text{ Vol. } \% \text{ CO} \end{array}\right\} = \begin{array}{l} 6{,}67 \text{ Gew. } \% \text{ H} \\ 93{,}33 \text{ Gew. } \% \text{ CO.} \end{array}$$

In der Praxis sind immer etwas Kohlensäure und Stickstoff beigemengt.

Wassergas wird erzeugt in Gaserzeugern, welche mit Koks oder Anthracit gefüllt, zunächst durch Einblasen von Luft bis zur Weifsglut erhitzt werden — „Heifsblasen“ —, wobei Luftgas (CO + N) entweicht; sodann wird nach Umstellung von Ventilen Wasserdampf eingeblasen, wobei Wassergas entweicht — „Kaltblasen“ —; die Kohlen werden jetzt durch Wärmebindung stark abgekühlt und müssen von neuem durch Luft wieder „heifsgeblasen“ werden, und so abwechselnd fort. Wassergas und Luftgas werden getrennt aufgesammelt.

Fig. 8[1]) stellt einen Wassergasapparat nach dem System von Blafs (Schulz,

[1]) Nach v. Langer.

Knaudt & Co. in Essen) dar. In dem eisernen, mit feuerfesten Steinen ausgekleideten Gaserzeuger von 10 cbm Inhalt befinden sich die Koks. Während von unten durch Ventil W Luft eingeblasen wird, entweicht Luftgas durch Ventil G; ist Weifsglut erreicht, so werden beide Ventile und die Klappe bei d geschlossen und aus der Düse D Dampf eingeblasen, während Ventil g für das austretende Wassergas geöffnet ist. Da letzteres sehr heifs austritt, ist das Ventil mit Kühlwasser umgeben. Das Kaltblasen dauert etwa 5 Minuten, das Heifsblasen 10 Minuten. Sämtliche Ventile werden durch Rechts- bezw. Linksdrehung des Rades H durch einen Arbeiter leicht gemeinsam gestellt. E ist Fülltrichter; K Wasserkühlring, an welchem sich innen die Schlacken festsetzen, um dann durch vier Öffnungen entfernt zu werden; alle 2—3 Stunden mufs abgeschlackt werden. Das durch g fortgehende Wassergas wird in einem mit Koks gefüllten Skrubber durch Wasserbrausen gekühlt, durch Kondensatoren und Reiniger (mit Sägespänen) von flüssigen und festen Stoffen (u. a. SiO_2 aus SiH_4 gebildet) befreit und dann in einem Gasbehälter aufgesammelt. Das Luftgas wird unter die Dampfkessel geleitet.

Zusammensetzung von Wassergas in verschiedenen Perioden des Kaltblasens:

	Nach 1 Min.	Nach $2^1/_2$ Min.	Nach 4 Min.
H	44,8	48,9	51,4
CO	45,2	44,6	40,9
CO_2	1,8	3,0	5,6
CH_4	1,1	0,4	0,2
N	7,1	3,1	1,9

Heizwert. Der Heizwert der Kohle wird zum Teil auf das Wassergas, zum Teil auf das Luftgas übertragen; von den aus 1 kg Kohlenstoff (= 1,2 kg Koks) bisher etwa gewonnen 1 cbm Wassergas und 3,7 cbm (schlechtes) Luftgas giebt ersteres etwa 2880 Cal. (ideales Wassergas 3023 Cal.), letzteres $3{,}7 \times 900 = 3330$ Cal., zusammen 6210 Cal. von 8140 Cal. der Kohle, d. i. 76 %. Der gröfste Teil des Verlustes liegt in der Unvollkommenheit der Apparate, namentlich in dem Wärmeverlust durch den Kühlring; einen prinzipiellen Verlust (von 8 %) bildet die verlorene Verdampfungswärme des in den Gaserzeuger eingeführten Wasserdampfs, welche — da der bei der Verbrennung des Wassergases erzeugte Wasserdampf nicht kondensiert wird — verloren ist.

Die Überlegenheit des Wassergases über andere Heizgase, selbst über Leuchtgas, dessen Heizwert, auf gleiche Volume berechnet, gröfser ist (1 cbm Leuchtgas giebt etwa 5000 Cal.), liegt in seiner hohen Verbrennungstemperatur. Die Rechnung ergiebt für Wassergas und für Leuchtgas annähernd gleiche Verbrennungstemperaturen, thatsächlich aber ist eine Wassergasflamme heifser als eine Bunsensche Leuchtgasflamme; in einer offenen Wassergasflamme schmilzt Platindraht, in einer Bunsenflamme nicht. Der Grund davon liegt in der verschiedenen Gröfse der Flammen; die Leuchtgasflamme und somit ihre wärmeausstrahlende Ober-

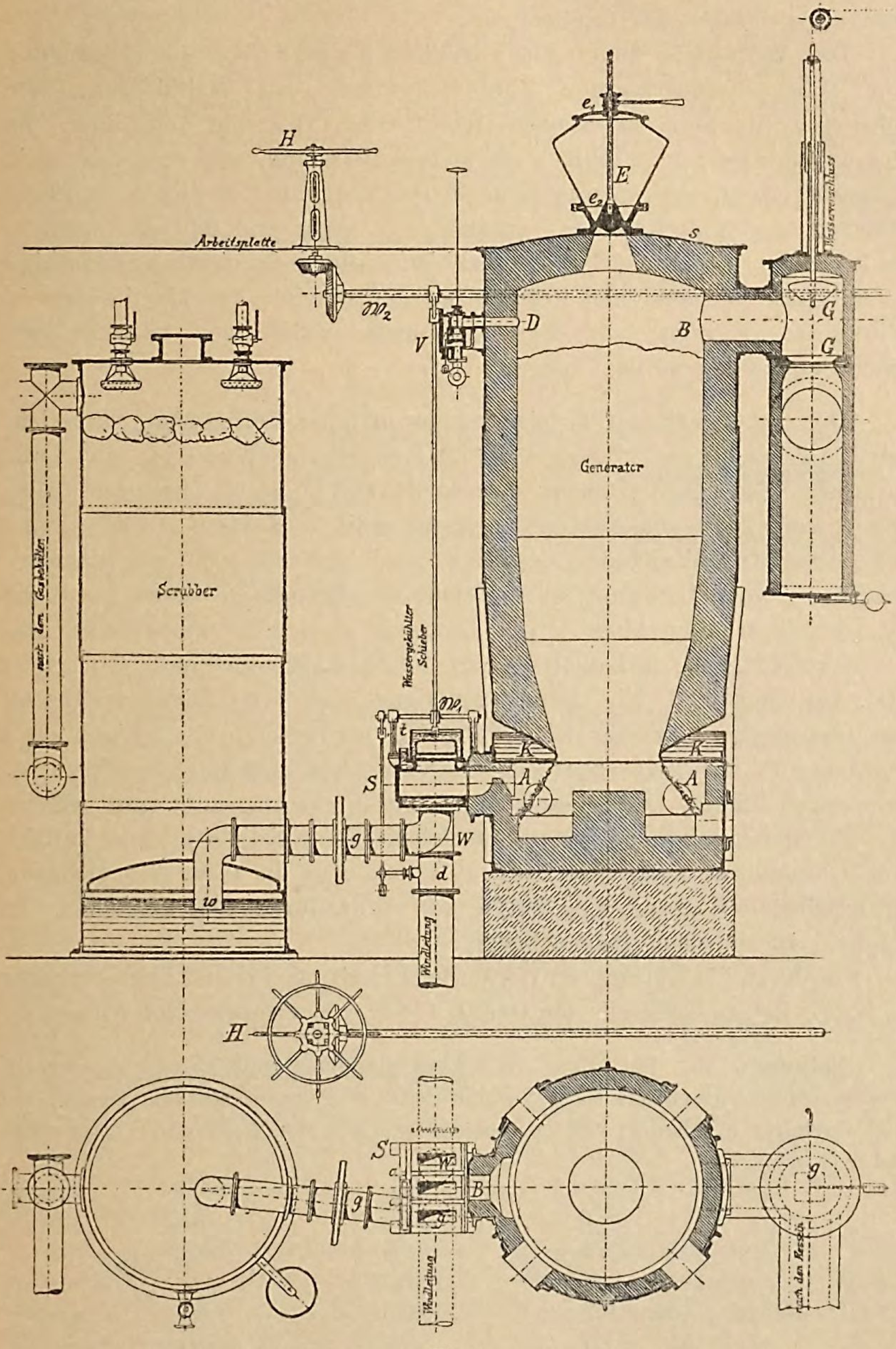

H
Arbeitsplatte
E
D
B
G
V
Generator
Scrubber
Wassergekühlter Schieber
K
A
S
W
d
w
g
Windleitung

Fig. 8.

fläche ist bedeutend grösser, infolge des gröfseren Volums der Verbrennungsprodukte des Grubengases.

Das Wassergas findet mit Vorteil Anwendung zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen: Zum Schweifsen von Wellblechen, zum Schmelzen von Stahl im Siemens-Martin-Ofen, von Gold und Silber. Zu diesen Zwecken ist es billiger als andere Heizstoffe, weil man mit wenig Brennstoff rasch die erforderliche hohe Temperatur erreicht. Indessen erfordert das Wassergas das Vorhandensein guter und billiger Anthracitkohle, was in Nordamerika der Fall ist. Die aschenreichen Koks sind wenig dazu geeignet und deshalb hat der Betrieb der Martin-Öfen in Wittkowitz (Mähren) mit Wassergas nach zweijährigem Betriebe 1889 wieder eingestellt werden müssen.

Mehr Aussicht auf Erfolg für europäische Verhältnisse verspricht das Dowson-Gas. Dasselbe ist ein Gemisch von Wassergas und Luftgas, und wird nach Dowson dargestellt durch gemeinsames Einblasen von Luft und Wasserdampf in erhitzte Kohlen, z. B. mittelst eines Dampfstrahlinjektors; dadurch wird der Prozefs ein ununterbrochener, wenn Luft und Wasserdampf so abgemessen werden, dafs die Temperatur erhalten bleibt. Das Gasgemisch wird in ununterbrochenem Strom aufgefangen; es enthält 16—18 Vol.% H, 22—25 Vol.% CO, etwas CO_2, CH_4 und 50 % N. Dowsongas eignet sich vortrefflich zum Heizen von Gasmotoren für die Kleinindustrie, für welche ein billiges gutes Heizgas statt des jetzt angewendeten teuren Leuchtgases Lebensfrage ist. Dowsongas ist in Deutschland in vielen Betrieben, u. a. seit 1889 in der Württembergischen Metallwarenfabrik in Geislingen zum Treiben von Gasmotoren eingeführt, wo 2 Gaserzeuger in 1 St. 315 cbm von 1320 Calorien Heizwert zum Preise von 1 Pf. für 1 cbm herstellen. In England ist es schon länger beliebt.

Die durch Einführung von Wasserdampf kalt gehaltenen Luftgaserzeuger (s. S. 20) liefern ebenfalls ein Gemisch von Generatorgas und Wassergas.

Naturgas. In den Ölregionen Pennsylvaniens und Bakus strömen in grofsen Massen brennbare Gase aus der Erde, z. T. unter starkem Druck; sie sind Begleiter des Erdöls und bestehen wesentlich aus Wasserstoff, Grubengas und Äthan, z. B.:

	I.	II.	III.
H	20,6	35,9	3,5
CH_4	72,2	49,6	88,4
C_2H_6	3,6	12,3	—
C_2H_4	0,7	0,6	0,8
CO	1,0	0,4	0,4
CO_2	0,8	0,4	0,4
O	1,1	0.8	2,6
N	—	—	4,3

Die Gase werden in Pennsylvanien aus Bohrlöchern in eisernen Rohrleitungen auf 60 km fortgeleitet und seit 1883 von der grofsartigen Industrie Pittsburgs und Umgebung als ausschliefsliches Heizmaterial benutzt, für Dampkessel, Glashütten, Schweifs- und Puddelöfen, Salzsiedereien und in den Haushaltungen. Ihr Heizwert übertrifft den aller anderen Heizgase; 1 cbm liefert etwa 8000 Cal. Der jährliche Verbrauch in Westpennsylvanien betrug zu Zeiten im Jahre 3000 Mill. cbm, entsprechend 3,7 Mill. t Kohlen. Seit 1891 hat das Naturgas aber stark abgenommen und man ist bereits z. T. wieder zur Kohle zurückgekehrt. Zur Beleuchtung ist dies Naturgas wegen seiner nur schwach leuchtenden Flamme weniger geeignet.

Anhang. Fabrikation von Sauerstoff.

Die Darstellung von Sauerstoff zu technischen Zwecken, namentlich für die Wärmeerzeugung, ist ein lange angestrebtes, aber noch nicht erreichtes Ziel. Sollte dies Problem gelöst sein, so wäre noch ein zweites zu lösen, nämlich ein den hohen Temperaturen widerstandsfähiges Ofenmaterial herzustellen.

Boussingault versuchte 1851 zuerst im Grofsen die Darstellung von Sauerstoff mittelst Bariumsuperoxyd; Tessié du Motay (1870) aus Natriummanganat und Wasser:

$$2MnO_2<\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix} + 2H_2O = Mn_2O_3 + 4NaOH + 3O.$$

Natriummanganat wird aus Manganoxyd, Natronhydrat und Luft regeneriert nach der umgekehrten Gleichung. Mallet benutzte die Eigenschaft des Wassers, aus atmosphärischer Luft mehr Sauerstoff als Stickstoff zu absorbieren; durch Erhitzen wird das sauerstoffreichere Gasgemisch wieder ausgetrieben. Durch fünfmalige Wiederholung dieser Operationen erhielt er einen 85 procentigen Sauerstoff.

Seit 1884 haben L. und A. Brin in London, Paris und Berlin Boussingaults Verfahren mit Erfolg wieder aufgenommen und bringen fast reinen Sauerstoff, in Stahlcylindern auf 100 Atm. verdichtet, in den Handel. Er dient zur Beleuchtung und zur Reinigung von Leuchtgas (s. d.). Man erhitzt reines, aus Nitrat dargestelltes Bariumoxyd in stehenden eisernen Cylindern auf Rotglut und prefst Luft, die von Staub, Kohlensäure und Wasser befreit ist, mit 1 Atm. Überdruck hinzu; eine gewisse Menge Sauerstoff wird zu Superoxyd gebunden, während Stickstoff entweicht. Alsdann wird durch Evakuieren bei derselben Temperatur der Sauerstoff wieder frei und abgesaugt. So gelingt es, das Bariumoxyd vor dem Sintern zu bewahren und sehr lange immer wieder benutzen zu können.

Kassner will Sauerstoff herstellen aus Calciumplumbat Ca_2PbO_4, welches durch Glühen von PbO und CO_3Ca mit Luft entseht. Im Kohlensäuerestrom mäfsig erhitzt, giebt das Plumbat $2CO_3Ca + PbO_2$, letzteres zerfällt bei stärkeren Glühen in PbO und Sauerstoff.

Kälteerzeugung.

Kälte, bezw. Eis, wird gebraucht: 1. zur Verhinderung oder Verlangsamung chemischer bezw. physiologischer Zersetzungsvorgänge: bei den Gärungsgewerben, namentlich bei der Bierbrauerei zur Abkühlung gärender Bierwürze und des lagernden Bieres; zum Konservieren von Nahrungsmitteln in Gewerbe und Haushaltungen (Schlachthäuser, Eisschränke), zum überseeischen Versand von Fleisch, Fischen, zum Transport von Bier etc. In allen diesen Fällen handelt es sich darum, die in der Wärme stattfindende Entwickelung von Pilzen zu hemmen; Kälte ist (neben Trockenheit) das sicherste Antiseptikum. — 2. Zur Begünstigung chemischer Umsetzungen: zur Abscheidung von Glaubersalz aus den gemischten Lösungen von Magnesiumsulfat und Kochsalz (Stafsfurt), zur Ausscheidung von Paraffin und Stearin aus flüssigen Ölen. — 3. Zur Abkühlung von Luft in Theatern, Sitzungs- und Krankenzimmern, in Zukunft vielleicht überhaupt von Wohnräumen. — 4. Zur Herstellung von Gefrorenem.

An Mitteln zur Erzeugung von Kälte stand früher nur das Natureis zur Verfügung. Da die Beschaffung desselben bei dem zunehmenden Verbrauch immer schwieriger wurde, überdies die Natur sehr unregelmäfsig erzeugt, so stellt man jetzt in gröfstem Mafsstabe künstliche Kälte her, in Kältemaschinen durch Verdampfen von Flüssigkeiten, seltener durch Ausdehnung komprimierter Gase, im Kleinbetriebe auch durch Verflüssigen fester Körper. Das von den Kältemaschinen gelieferte Kunsteis ist gewöhnlich milchig durch eingeschlossene Luftbläschen; kompaktes klares Kunsteis erhält man durch Bewegen des gefrierenden Wassers. Klareis ist zum Aufbewahren wertvoller als milchiges Eis, weil dieses infolge seiner Porosität nicht blofs an der Oberfläche, sondern durch die ganze Masse schmilzt, ohne zunächst zu zerfallen, und grofse Mengen Wasser aufgesaugt halten kann.

Neuerdings verwendet man die künstliche Kälte mehr und mehr, statt als Eis, in Form von abgekühlten Salzlösungen, welche man auf -20^0 und darunter abkühlen kann, ohne dafs sie fest werden. Diese gekühlten Flüssigkeiten treibt man mittels Pumpen durch Rohrsysteme von der Maschine in den abzukühlenden Raum, z. B. Gärkeller, oder zu der abzukühlenden Flüssigkeit, wo sie ihre Kälte abgeben, von da wieder zur Maschine zurück, und so im geschlossenen Rohrsystem im Kreislauf fort. Man erzielt so eine bessere Ausnützung der durch die Maschine erzeugten Kälte, kann die Räume rascher und gleichmäfsiger

kühlen (die Rohre müssen unter der Decke liegen), und sauberer und trockener halten, als bei Kühlung mit Eis. — Oder man kühlt unmittelbar Luft an den Verdampfern der Kältemaschine oder durch die Kaltluftmaschine und treibt diese im Kreislauf durch die zu kühlenden Räume (Syst. Humboldt).

1. Kälteerzeugung durch Lösen oder Schmelzen fester Körper. Kältemischungen.

Die mit einer Kältemischung erzielte Temperatur ist um so niedriger:

a) Je gröfser die Schmelzwärme (Lösungswärme) der angewandten festen Stoffe ist. 1 kg Eis bindet beim Schmelzen 79,25 Cal. Die Lösungswärme der Salze ist nicht konstant, sie wechselt mit der Konzentration und der Anfangstemperatur der Lösung. Es geben z. B. 1 kg NaCl, in 61 kg Wasser gelöst 20,2 Cal.; 100 Wasser und 35 NaCl von 0° nur eine Temperaturerniedrigung von 2,5°, dagegen 100 Eis und 35 Kochsalz von 0° eine solche bis —21,3°.

b) Je geringer die spezifische Wärme der Lösung ist; die spezifische Wärme der Salzlösungen nimmt ab mit der Konzentration.

c) Je gröfser die Löslichkeit der festen Körper in Wasser ist. Die leicht löslichen Salze: $NO_3(NH_4)$, $CNS(NH_4)$, CNSK geben eine starke Lösungskälte.

d) Je niedriger die Anfangstemperatur der angewandten Stoffe ist.

e) Je tiefer der Gefrierpunkt der Lösung liegt. Die Schmelzpunktserniedrigung hat immer ihre Grenze beim Gefrierpunkt der gesättigten Lösung, denn beim Krystallisieren wird die beim Verflüssigen gebundene Wärme wieder frei. Die Erstarrungstemperatur einer gesättigten Kochsalzlösung, 35 Teile NaCl auf 100 Wasser, liegt bei —21,3° C., dies ist die niedrigste, mit Kochsalz und Schnee zu erzielende Temperatur.

f) Je mehr das Mischungsverhältnis sich dem Maximum der Löslichkeit nähert. Ein Überschufs eines Stoffs beeinträchtigt die Temperaturerniedrigung als Ballast, wie Überschufs an Luft die Verbrennungstemperatur herabmindert.

100 Wasser geben gesättigte Lösung mit:	Die Temperatur sinkt von	bis	um	Erstarrungspunkt
35,8 NaCl	+ 12,6°	+ 10,1°	2,5°	—21,3°
15,5 NO_3K	+ 13,2	+ 3	10,2	— 2,85
28,2 NH_4Cl	+ 13,3	— 5,1	18,4	— 15,4
55 $NO_3(NH_4)$	+ 13,6	— 13,6	27,2	—16,75
200 $CaCl_2 + 6H_2O$	+ 10,8	— 12,4	23,2	—
130 CNSK	+ 10,8	— 23,2	34,5	—

Noch niedere Temperaturen kann man erzielen durch Mischen mäfsig verdünnter Säuren mit Schnee: 10 Teile Schwefelsäure von 65 %, von 0° und 11 Schnee geben Abkühlung bis —37° C; 1 HCl von 1,18 spez. Gew. und 1 Schnee bis —37,5°; 1 NO_2H von 70 % und 2 Schnee bis —56°.

Anwendung. Im Grofsen sind die Kältemischungen nicht verwendbar, weil zu teuer. Im Kleinen ist die billigste Kochsalz-Schnee-Mischung viel in Gebrauch in Laboratorien zu wissenschaftlichen Versuchen, in den Konditoreien und Haushaltungen zur Herstellung von Gefrorenem.

2. Kälteerzeugung durch Verdampfen von Flüssigkeiten.

Noch mehr Wärme, als beim Schmelzen fester Körper, wird gebunden beim Verdampfen von Flüssigkeiten. Man benutzt im Orient die Verdunstungskälte des Wassers, welche bei 0° 606,5 Cal. beträgt, zur Kühlhaltung des Trinkwassers, indem man es in porösen Thongefäfsen aufbewahrt. Die meisten modernen Kältemaschinen erzeugen Kälte durch Verdunstung verflüssigter Gase, und zwar unterscheidet man a) Kompressionsmaschinen, welche wasserfreie Gase, wie NH_3, SO_2 u. a. durch eine Druckpumpe und gleichzeitige Abkühlung mit kaltem Wasser zur Flüssigkeit verdichten und nachher durch Verringerung des Drucks wieder verdampfen lassen. b) Absorptionsmaschinen, welche Flüssigkeiten dadurch zum raschen Verdampfen bringen, dafs sie die Dämpfe derselben durch ein Lösungsmittel rasch absorbieren lassen, z. B. NH_3 durch Wasser, Wasser durch Schwefelsäure.

A. Kompressionsmaschinen.[1]

Beschreibung einer Kompressionsmaschine (System Linde), s. Figur 9. Die Pumpe A (Kompressor), der Verdichter B (Kondensator) und der Verdampfer C (Refrigerator, Eisbilder) bilden ein geschlossenes System, in welchem Ammoniak kreist. Die Pumpe prefst das Gas in den Verdichter, wo es durch Druck und Kühlwasser verflüssigt wird; vom Verdichter gelangt das flüssige Ammoniak durch das Ventil V (Regler), welches die Menge der kreisenden Flüssigkeit regelt, in den Verdampfer C, in welchem die Flüssigkeit, durch die Pumpe angesaugt, verdampft und Kälte erzeugt. Die Pumpe ist eine doppeltwirkende Saug- und Druckpumpe, welche bei jedem Kolbenhub von der einen Seite durch ein Saugventil Ammoniakgas ansaugt und gleichzeitig nach der anderen Seite fortdrückt; sie wird durch eine Dampfmaschine getrieben, mit der sie gewöhnlich zusammengekuppelt, oder wie nach der Figur durch eine Transmission verbunden werden kann.

Verdichter und Verdampfer bestehen je aus einer oder mehreren Rohrspiralen, aus Eisen ohne Flanschen geschweifst; dieselben sind im Verdichter von Kühlwasser umgeben, welches die Kompressions- und Verflüssigungswärme fortführt; im Verdampfer liegen sie in einer Kochsalz- oder Chlorcalciumlösung, welche auf — 10 bis — 20° abgekühlt wird. Diese abgekühlte, nicht gefrierende Salzlösung fliefst, durch eine Pumpe getrieben, in einem (in der Figur nicht gezeichneten) geschlossenen Rohrsystem durch die zu kühlenden Räume, im Kreislauf zum Verdampfer zurückkehrend. Für gewisse Zwecke (s. Bier) wird Süfswasser als Kälteflüssigkeit angewendet. Will man Eis erzeugen, so legt man die Verdampferspiralen in einen rechteckigen Kasten und füllt diesen mit einer durch Rührwerk in beständiger Bewegung gehaltener Salzlösung. In die Salzlösung hängt man schmale Blechkästen mit Wasser, welches erstarrt; zum

[1]) Nach gefälligen Mitteilungen der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen in Wiesbaden.

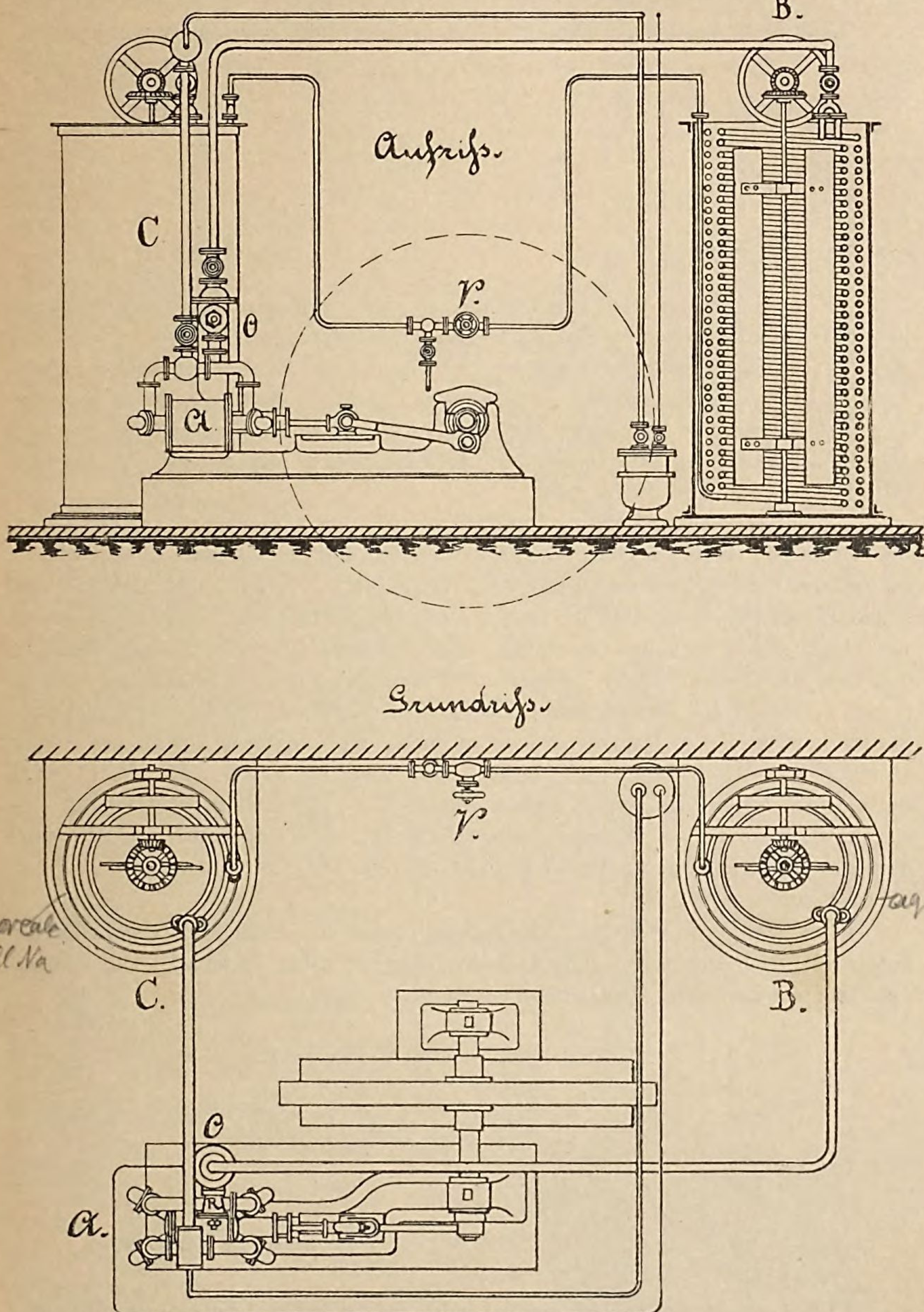


Fig. 9.

Loslösen des Eisblockes werden die Kästen einen Augenblick in heifses Wasser getaucht. Das Einhängen und Herausheben der Blechzellen geschieht durch Krahne.

Für Kompressionsmaschinen sind folgende Stoffe verwendet worden:

	Siedepunkt	Verdampfungswärme für 1 kg bei 0°
Äthyläther $(C_2H_5)_2O$	+ 35,0°	94 Cal.
Methyläther $(CH_3)_2O$	— 21,0°	—
Ammoniak NH_3	— 32,9°	315 „
Schweflige Säure SO_2	— 10,0°	91,2 „
Kohlensäure CO_2	— 78,2°	56,3 „
Flüssigkeit Pictet (s. u.)	— 19°	104 „

Vor allem kommt bei diesen Stoffen der Unterschied in den Verdampfungs- und Flüssigkeitswärmen in Betracht. Durch die Verdampfungswärme wird die Menge der Kälteflüssigkeit bestimmt, welche in der Zeiteinheit kreisen mufs, um eine bestimmte Menge Kälte zu erzeugen. Dem Produkte aus dieser Flüssigkeitsmenge und der Flüssigkeitswärme ist aber der Kälteverlust in den mit Dämpfen arbeitenden Kältemaschinen nahezu direkt proportional. Aufserdem fällt ins Gewicht der Siedepunkt.

Die Untersuchung dieser Verhältnisse bei der Kohlensäure ergiebt selbst bei günstigen Kühlwasserverhältnissen aufserordentlich grosse Effektverluste (s. Zeuners techn. Thermodynamik Bd. II, S. 462). Äthyl- und Methyläther, sowie Chlormethyl etc. sind zu teuer, auch feuergefährlich. Schweflige Säure hat einen etwas zu hohen Siedepunkt und erfordert zu grofse Dimensionen für den Pumpencylinder und die Leitungen. Aufserdem kann, da in der Saugleitung (unter — 10° C) ein Unterdruck vorhanden ist, Luft von aufsen durch undichte Stellen eintreten. (Letzteres würde in noch viel höherem Grade bei Äther stattfinden.) Die „Flüssigkeit Pictet“, aus etwa 97% SO_2 und 3% CO_2 (?) bestehend, sollte nach den Angaben Pictets die merkwürdige Eigenschaft besitzen, dafs sie bei — 20° einen höheren Druck, bei Temperaturen über + 26° dagegen einen geringeren Druck ausübe, als reine SO_2; diese Annahme hat sich indessen nicht bestätigt.

Bei weitem die gröfste Anwendung findet das Ammoniak wegen seiner aufserordentlich günstigen physikalischen Eigenschaften (Maschine von Linde). Die Dampfspannungen (Tensionen) betragen:

	NH_3	SO_2	CO_2
— 30° C	1,15 Atm.	0,38 Atm.	14,66 Atm.
— 20°	1,84 „	0,63 „	19,92 „
— 10°	2,83 „	1,00 „	26,76 „
0°	4,21 „	1,53 „	35,40 „
+ 10°	6,07 „	2,26 „	45,95 „
+ 20°	8,51 „	3,24 „	58,84 „
+ 30°	11,62 „	4,52 „	(31° kritische Temperatur.)
+ 40°	15,50 „	6,15 „	

Die Ammoniak-Eismaschine von Linde arbeitet demnach bei einer Temperatur von + 20° mit 8,5 Atm. im Verdichter, und hat im Verdampfer bei einer Kälte von — 20 bis — 10° einen Druck von 2—3 Atm. (1—2 Atm. Überdruck).

Ein etwaiger Verlust des spez. leichten Ammoniakgases (spez. Gew. = 0,590) wird aus einem an die Maschine bei d (Fig. 9) angeschraubten Cylinder mit flüssigem, wasserfreiem Ammoniak nach Bedarf ersetzt. Die Dichtung der Stopfbüchse der Pumpe geschieht in vollkommenster Weise durch Anordnung zweier Packungen mit dazwischen liegender, mit Schmieröl gefüllter Kammer; das Schmieröl gelangt teilweise in die Pumpe, wo es zur Schmierung des Kolbens und zur Dichtung der Ventile dient. Vor dem Eintritt in die Druckleitung werden die Ammoniakdämpfe von mitgerissenen Öltröpfchen durch den eingeschalteten „Ölabscheider“ f befreit; aus diesem wird das Öl selbstthätig entfernt und in den Betrieb zurückgeführt. Die mit schwefliger Säure arbeitenden Kältemaschinen gestatten nicht die Anwendung der für den guten Gang und die Erhaltung der Pumpe nötigen Schmieröle, weil diese von der SO_2 angegriffen werden.

Die Gase der Kompressionsmaschine beschreiben einen Kreisprozefs, sie kehren nach einer Reihe von Druck-, Volum- und Temperaturänderungen wieder zu dem Anfangszustande zurück. Die auf der einen Seite erzeugte Kälte (K) ist gleich der auf der anderen Seite durch das Kühlwasser dem komprimierten Gase entzogenen Wärme (W), vermindert um die der Kompressionsarbeit entsprechende Wärmemenge (A):

$$K = W - A.$$

Bei allen Kompressionsmaschinen ist bei einer bestimmten Arbeit die gewonnene Kälte um so grösser, je mehr und je kälteres Kühlwasser verbraucht wird, und umgekehrt. Gröfsere Maschinen arbeiten mit geringeren Verlusten als kleinere; die gröfsten Linde-Maschinen für 2200 kg Eis die Stunde liefern 100 kg Eis oder rund 12000 Cal. für etwa 30—40 Pf. Nach Versuchen von Schröter (1890) erfordern die Ammoniakmaschinen etwa 20 % weniger Kompressionsarbeit, d. h. weniger Dampf, als die Schwefligsäure-Maschinen.

B. Absorptionsmaschinen.

Älter als die Kompressionsmaschinen ist die Ammoniak-Absorptionsmaschine von F. Carré (1860). Eine konzentrierte wässerige Lösung von Ammoniak wird erhitzt, wodurch Ammoniakgas ausgetrieben und durch eigenen Druck in einer gekühlten Vorlage verdichtet wird. Nach Entfernung der Wärmequelle beginnt das flüssige Ammoniak zu sieden unter Wärmebindung und wird von demselben Wasser wieder absorbiert, wobei die Absorptionswärme

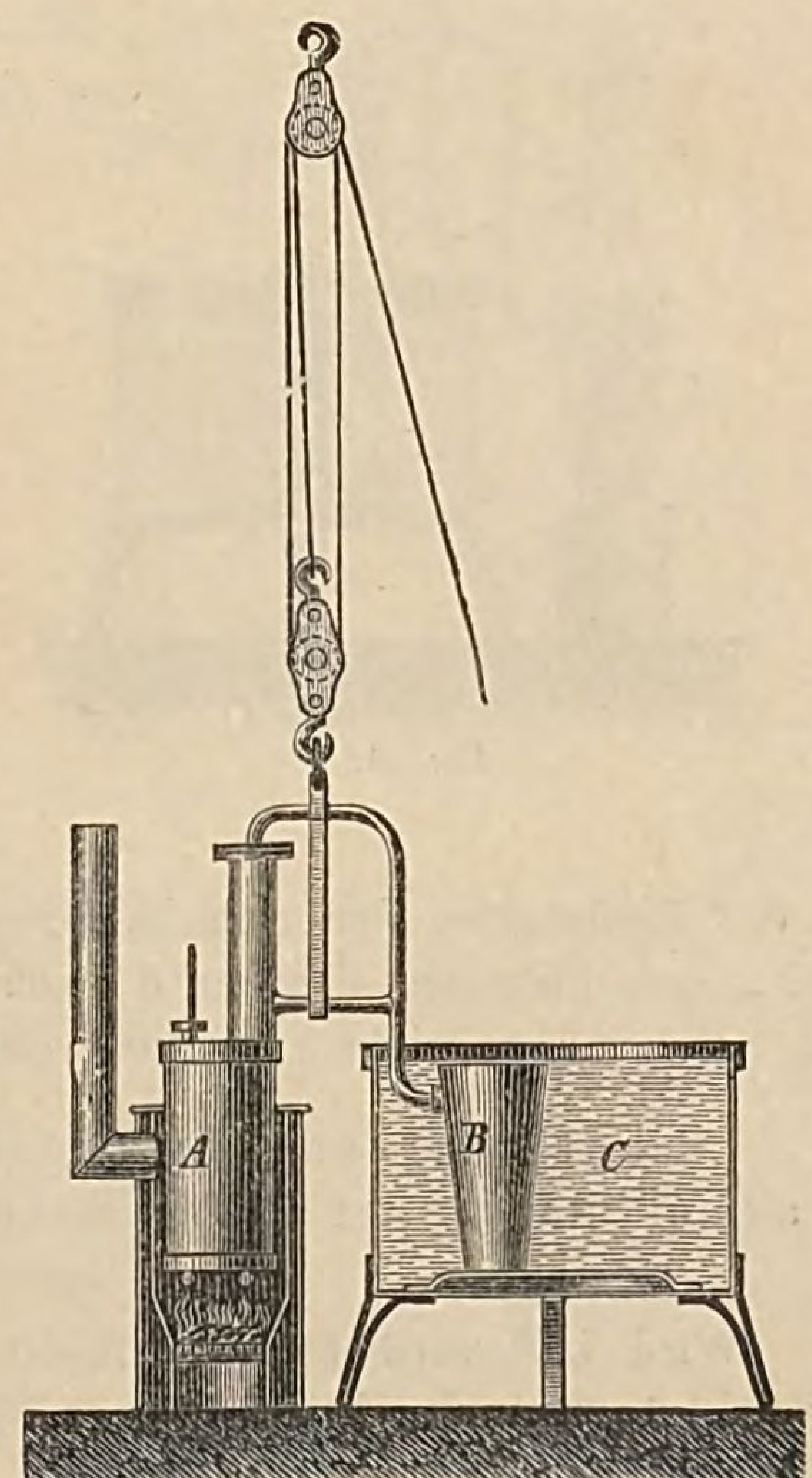


Fig. 10.

durch Kühlwasser zu entfernen ist. Saug- und Druckpumpe sind somit entbehrlich.

Fig. 10 und 11 stellen eine solche kleine, intermittierend arbeitende Carrésche-Maschine dar, sehr geeignet für rasche Herstellung von 1—3 kg Eis.[1]) In dem starken schmiedeeisernen Kessel A befindet sich stärkste wässerige Ammoniakflüssigkeit. Man treibt bei ca. 130° das Ammoniakgas ab, welches sich in der abgekühlten Vorlage B (Fig. 10) verdichtet. Nach einiger Zeit wird (Fig. 11) A abgekühlt und in B, welches mit schlechten Wärmeleitern umgeben wird, ein Cylinder D mit Wasser eingesetzt; das Ammoniak kommt in lebhaftes Sieden und das Wasser in D gefriert.

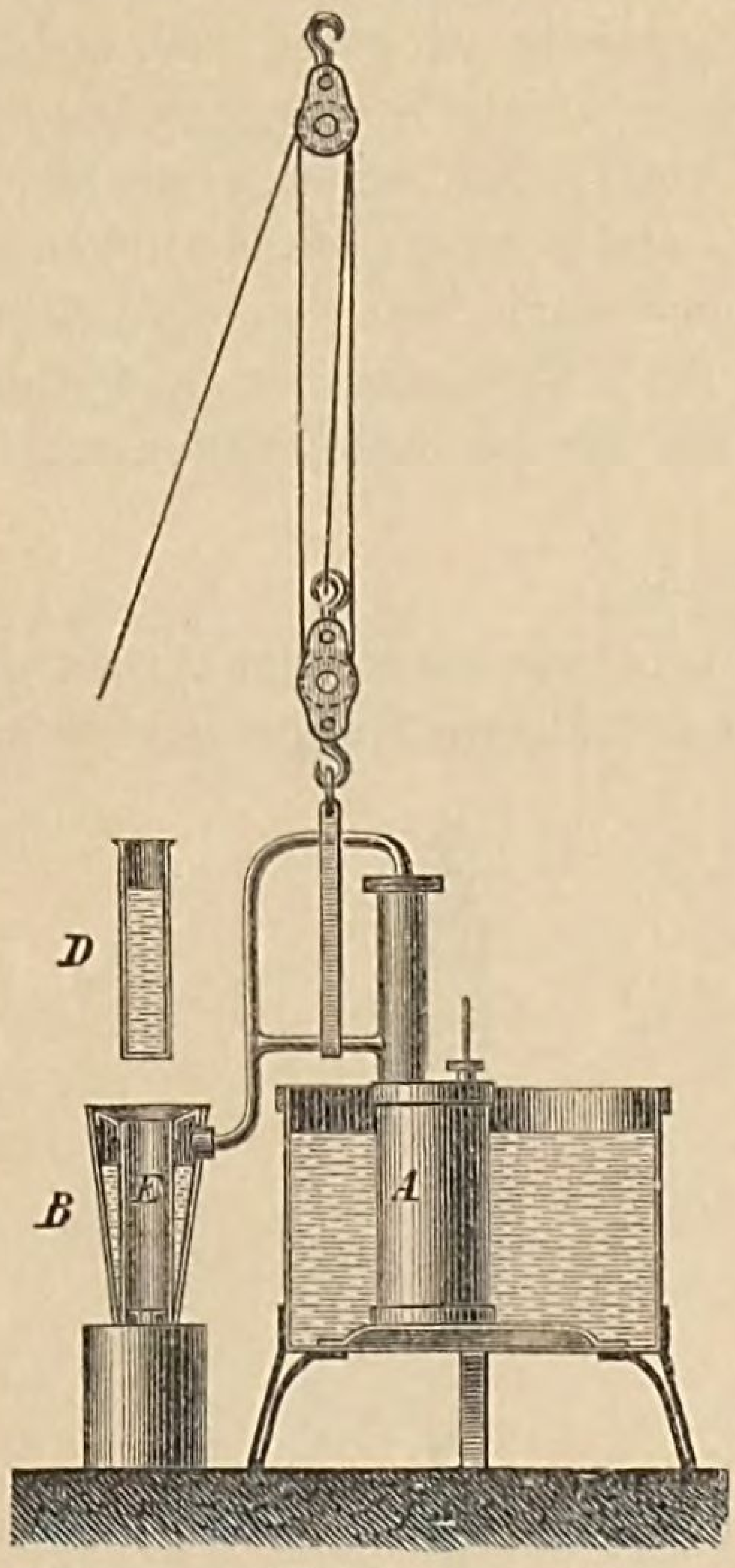


Fig. 11.

Die gröfseren Ammoniak-Absorptionsmaschinen von Carré, verbessert von Vaas und Littmann, auf gleichem Prinzip beruhend, für ununterbrochenen Betrieb, werden wegen ihrer komplizierten Konstruktion und ihres grofsen Kühlwasserbedarfs durch die neueren Kompressionsmaschinen mehr und mehr verdrängt.

Eine andere Absorptionsmaschine, die Vakuum-Eismaschine von Ed. Carré und Windhausen erzeugt Kälte durch Verdampfen von Wasser, welches von allen Flüssigkeiten die gröfste Verdunstungskälte erzeugt. Die Verdampfung des Wassers wird beschleunigt durch Evakuieren und Absorbieren der Dämpfe durch konzentrierte Schwefelsäure. Eine solche Maschine besteht aus a) Vakuum-Pumpe; b) Absorber, mit SO_4H_2 von 60° Bé gefüllt; c) dem Gefriercylinder. Während Wasser langsam in den Gefriercylinder einfliefst, verdunstet $^1/_6$ desselben, während $^5/_6$ in Hagelkörnern niederfällt, sich zu Eisblöcken vereinigend. Der grofse Übelstand dieser Maschine ist das Eindampfen der sich bald verdünnenden Schwefelsäure in einem mit Blei ausgeschlagenen eisernen d) Konzentrator. — Mit dieser Maschine lassen sich Salzlösungen nicht vorteilhaft abkühlen.

3. Kälteerzeugung durch Ausdehnung verdichteter atmosphärischer Luft. Kaltluftmaschine von Windhausen. (Bell-Colemann.)

Wird Luft verdichtet, so findet bedeutende Erwärmung statt; wird die verdichtete Luft durch Kühlwasser abgekühlt und dann wieder ausgedehnt, so

[1]) Preis 200—300 Mk.

sinkt ihre Temperatur, bei Ausdehnung von $2^1/_2$ Atmosphären Überdruck auf Atmosphärendruck, von + 25° auf — 85°, d. h. nur dann, wenn keine Verluste durch Schneebildung eintreten, die sehr bedeutend sein können, falls die gekühlte verdichtete Luft nicht vollständig entwässert war. Bei der Ausdehnung mufs die Luft Arbeit verrichten, beim Einströmen von Luft in ein Vakuum findet keine Temperaturerniedrigung statt.

Eine Kaltluftmaschine besteht aus einer Dampfmaschine, welche die Kolben des Kompressionscylinders und ebenfalls des Expansionscylinders treibt. Die verdichtete Luft wird in einem Turm durch Einspritzen von Wasser gekühlt, dann in Röhrenkühlern durch Kühlwasser, und weiter in den nahe auf 0° gekühlten Kühlräumen selbst bis nahe 0° abgekühlt, wodurch das Wasser fast vollständig tropfförmig abgeschieden wird; dann erst im Expansionscylinder ausgedehnt.

Die Kaltluftmaschine ist gegenüber den Kompressionsmaschinen, welche die Verdunstungskälte von Flüssigkeiten benutzen, sehr im Nachteil, weil sie die mechanische Arbeit auf viel gröfserem Raume zu leisten hat und daher die Verluste gröfser sind. Sie eignet sich nicht zur Eisbereitung, wohl aber ist sie in Gebrauch zu direkter Luftkühlung geschlossener Räume, welche gleichzeitig ventiliert werden sollen, oder wo Chemikalien (NH_3 etc.) zu vermeiden sind, z. B. auf Schiffen. Hier dient sie zum Transport von Fleisch aus den Tropen durch Kühlen der Räume auf fast 0°; nicht tiefer, weil gefrorenes Fleisch nach dem Auftauen rasch verdirbt.

Vermutlich wird aber auch diese Maschine bald den Kompressionsmaschinen weichen, seitdem bei letzteren die Dichtungen immer vollkommener werden und ein Ausströmen von Ammoniak etc. kaum noch stattfindet.

Technologie des Wassers.

Litt.: F. Fischer, Das Wasser 1891.

Die natürlichen Wässer unterscheidet man als Meteorwasser, Quell- und Brunnenwasser, Bach- und Flufswasser, Teich- und Seewasser, Meerwasser.

Von diesen ist das Meteorwasser das reinste, nach längerem Regen oft nahezu chemisch rein; es enthält immer Sauerstoff, Stickstoff und Spuren von Ozon; meist Spuren von Salpetersäure und salpetersaurem Ammon, NaCl, SO_4Na_2, Kalksalze, organische Stoffe und suspendierten Staub; in Städten oft schweflige Säure und Schwefeläure (1 l Wasser aus altem Schnee in München enthielt 61 mg Säure).

Am reichsten an gelösten Stoffen ist nächst dem Meerwasser das Quell- und Brunnenwasser (Tiefbrunnen- und Flachbrunnen- oder Grundwasser). Je nach der durchflossenen Bodenart enthält es mehr oder weniger NaCl, SO_4Na_2, SO_4Mg, Gips, Bicarbonate des Kalks und der Magnesia. Die kohlensäurenreichen Wässer, die „Säuerlinge", sind besonders reich an Bicarbonaten. Bach- und Flufswasser sind weniger reich an gelösten Stoffen infolge von Verdunstung der Kohlensäure und Verdünnung durch Meteorwasser, aber oft mit suspendierten Stoffen (Thon etc.) reich beladen. Man nennt das an Erdalkalien reiche Wasser „hart", das daran arme „weich", und drückt den Gehalt des Wassers an Erdalkalien in Härtegraden aus, nach Clark. Ein deutscher Härtegrad ist gleich 1 mg CaO oder der äquivalenten Menge MgO in 100 ccm Wasser. „Bleibende" Härte ist die Summe der noch in gekochtem Wasser enthaltenen Erden im Gegensatz zur „Gesamthärte". Über die Bestimmung der Härte mit Seifenlösung s. techn. Analyse.

1. Wasser als Trinkwasser.

Reines Wasser ist als Trinkwasser nicht geeignet, es schmeckt fade; wohlschmeckend wird es durch Kohlensäure und Salze, doch ist das Meerwasser wegen seines Chlormagnesium- und hohen Kochsalzgehaltes auch nicht geniefsbar. Am besten ist frisches Quellwasser aus Bergen und unbewohnten Gegenden, auf dessen gute Beschaffenheit in Altertum und Neuzeit mit Recht grofser Wert gelegt wurde und wird. Wasser aus Boden stammend, welcher mit menschlichen und tierischen Abfallstoffen geschwängert ist, kann durch seinen Gehalt an Bakterien und Fäulnisprodukten Epidemieen verbreiten, weshalb ein mit suspendierten oder gelösten organischen Stoffen, oder mit dessen Zersetzungsprodukten: Nitraten, Nitriten und Ammoniaksalzen beladenes Wasser als Trinkwasser möglichst auszu-

schliefsen ist. Die Mineralstoffe dürfen innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken. So enthalten z. B. die Leitungswasser einiger Städte folgende Stoffe, Milligramme im Liter:

	Gesamt-rückstand	Glüh-verlust	CaO	Cl	SO_3	N_2O_5	Härte-grade	MnO_4K in mg
Würzburg	782	182	227	16	211	9,5	23	1,1
Hannover	580	102	195	72	107,3	2,3	19,3	1,7
Leipzig	155	35	42,1	12,4	24,6	3	4	2,4
Wiesbaden	82	14	33	7,1	4,3	0	1,6	1,6

Gehalt an Luft (mit mehr Sauersoff als die Atmosphäre) und niedrige Temperatur gehören auch zu den Erfordernissen eines guten Trinkwassers. Von Mineralstoffen herrührende Trübung stört meist nur das Auge.

Die Reinigung des Trinkwassers geschieht im Grofsen durch Filtrieren durch künstliche oder natürliche Kiesschichten; gröfsere mit Sauerstoff geschwängerte Bodenschichten wirken am besten reinigend, d. h. oxydierend auf organische Stoffe. Ebenso hält der Boden die Bakterien zurück; das aus gröfserer Tiefe geschöpfte Wasser ist pilzfrei. Im Kleinen kann man zur Entfernung von suspendierten Stoffen und Bakterien Filter von Kohle, Eisenschwamm, poröse Thonplatten, feinen Asbest (Mikromembran) etc. anwenden, ohne indessen mit Sicherheit alle Bakterienkeime dauernd dadurch zu entfernen; sicher sind diese unschädlich zu machen, bei Epidemieen, durch Kochen.

Beim Fliefsen des Wassers durch lange Bleiröhren kann Blei aufgenommen werden, wenn das Wasser Sauerstoff und freie Kohlensäure enthält, welche Bleicarbonat bilden und lösen; wird die freie Kohlensäure, die sich indefs in den meisten Trinkwässern nicht in nennenswerter Menge findet, durch Einstreuen von Kalkspathpulver als Calciumbicarbonat gebunden, so wird kein Blei mehr aufgenommen.[1])

2. Wasser als Kesselspeisewasser.

Ein gutes Kesselspeisewasser soll 1. keine suspendierten Stoffe und möglichst wenig Kalk- und Magnesiasalze, 2. keine Nitrate, Nitrite, Ammonsalze, Sulfide, Säuren, Schwefelwasserstoff, womöglich auch keinen Sauerstoff und keine Fette enthalten. Die unter 2 aufgezählten Stoffe (ebenso Chlormagnesium) korrodieren das Kesselblech, die unter 1. bilden Kesselstein. Die gelösten Bicarbonate des Kalks und des Magnesia werden unter Abgabe von Kohlensäure gefällt, Gips krystallisiert beim Eindampfen aus.

Namentlich die während des Verdampfens langsam sich ausscheidenden Salze: Gips und Monocarbonate (Calciummonocarbonat löst sich in 28500 Tl. reinem Wasser) bilden die festen, den Schlamm mit verkittenden Krusten, welche als schlechte Wärmeleiter Verluste von Wärme (in einer gröfseren Fabrik Berlins wurde durch 1 kg Kohlen $6\frac{1}{2}$ kg ungereinigtes

[1]) Heyer, Ursache und Beseitigung des Bleiangriffs durch Leitungswasser. Dessau 1888.

und $8^1/_2$ kg gereinigtes Wasser verdampft), Erglühen des Kesselblechs und event. Explosion des Kessels verursachen können.

Mittel gegen den Kesselstein. Viel angepriesene mechanisch und chemisch wirkende Mittel sind oft mehr schädlich als nützlich; z. B. Anstreichen der Innenwand mit Teer, Graphit, Fett (!), um die Kesselwand bezw. den Niederschlag schlüpfrig zu machen; Eintragen von Zinkstücken, Torfpulver, von Glycerin, Gerbsäure und alle die Geheimmittel, welche die Bildung fester Krusten verhindern oder vorhandene wieder lösen sollen, wie z. B. das aus Ätznatron und Stärkekleister bestehende „Antilebetolith“. Zu empfehlen ist von mechanischen Mitteln öfteres Ausblasen des Kessels und Ablassen der Salzlösung; wo das Wasser wesentlich Carbonate und wenig Gips enthält, ist die Abscheidung der Carbonate auch durch Erhitzen in einem Vorwärmer oder Auffangen der Niederschläge durch Schlammfänger im Kessel von Erfolg. Den sichersten Erfolg hat immer das Ausfällen der Kesselsteinbilder durch Chemikalien vor dem Eintritt des Wassers in den Kessel, ein Verfahren, welches da, wo das Wasser seine Beschaffenheit ändert, der chemischen Aufsicht bedarf, aber bei einigermafsen hartem Wasser und bei Gebrauch von Röhrenkesseln (auch Lokomotiven) nicht zu umgehen ist und bei rationeller Ausführung keine zu erheblichen Kosten macht.

Reinigungsverfahren von Bérenger-Stingl. Clark (1841) setzte dem Wasser Kalkhydrat hinzu, zur Ausfällung des gelösten Bicarbonats:

$$\underbrace{CO_3Ca + CO_2}_{\text{Calciumbicarbonat}} + Ca(OH)_2 = 2CO_3Ca + H_2O.$$

Schulze (1868) fügt aufserdem noch Soda hinzu zur Zersetzung und Fällung des Gipses:

$$SO_4Ca + CO_3Na_2 = CO_3Ca + SO_4Na_2.$$

Bérenger und Stingl fällen mit Ätznatron, event. unter Zusatz von Kalk oder Soda, je nach der Zusammensetzung des Wassers, nach folgenden Gesicktspunkten:

1. Wenn ein Wasser gerade eine der freien und halbgebundenen Kohlensäure äquivalente Menge Gips enthält, so würde man nur Ätznatron anwenden:

$$\underbrace{CO_3Ca + CO_2} + 2NaOH = CO_3Ca + CO_3Na_2 + H_2O$$

$$\underbrace{CO_3Mg + CO_2} + 2NaOH = CO_3Mg + CO_3Na_2 + H_2O.$$

Das entstandene kohlensaure Natron fällt dann den Gips:

$$CO_3Na_2 + SO_4Ca = CO_3Ca + SO_4Na_2.$$

Man würde demnach auf 1 Mol. Kalk (als Bicarbonat, 56 g CaO) bezw. die äquivalente Menge Magnesia (40 g MgO), bei gleichzeitiger Anwesenheit von 1 Mol. Gips (136 g), 2 Mol. Natronhydrat (80 g) gebrauchen. Das Ätznatron kommt also doppelt zur Wirkung, einmal als solches, sodann als Carbonat.

2. Wenn ein Wasser mehr Gips enthält, so mufs eine dem überschüssigen Gips äquivalente Menge Soda dem Ätznatron zugefügt werden.

3. Überwiegen dagegen, wie meist der Fall, die Bicarbonate, so wird nur eine dem Gips äquivalente Menge Ätznatron, für den Rest der Bicarbonate dagegen Ätzkalk angewendet.

Beispiel. Ein Wasser (Hannoversches Leitungswasser) ergab bei der Analyse im 1: 195,0 mg CaO, 21,5 mg MgO [3,2 mg $Fe_2O_3 + Al_2O_3$], 55,3 mg Na_2O, 12,0 mg K_2O, 72,0 mg Cl und 107,3 mg SO_3. Man berechnet hieraus zunächst das Chlor als an die Alkalien gebunden; ist ein Überschufs an Chlor vorhanden, so wird derselbe einer äquivalenten Menge MgO zugerechnet, fehlt es an Chlor, so ist ein Rest der Alkalien als an Schwefelsäure gebunden anzunehmen. In vorliegendem Falle ist das gefundene Chlor den Alkalien gerade äquivalent. Die Schwefelsäure wird nunmehr einer äquivalenten Menge des Kalks zugerechnet; der Rest des Kalks und der Magnesia sind als Bicarbonate gebunden. In vorliegendem Falle ist vorhanden:

Gips: 107,3 SO_3 + 75,1 CaO = 182,4 SO_4Ca.
CaO als Bicarbonat: 195—75,1 = 119 CaO.
MgO „ „ 21,5 MgO.

Zur Reinigung wären zu verwenden zur Ausfällung der Bicarbonate: 119+30,1 CaO (30,1 CaO ist äquivalent 21,5 MgO), zusammen 149,1 CaO; für die 182,4 Gips: 142,2 CO_3Na_2. Statt dieser Soda nimmt man nun eine äquivalente Menge Ätznatron, welches mit den Bicarbonaten Soda bildet (und Monocarbonat fällt), und vermindert den zuzusetzenden Kalk um eine dem Ätznatron äquivalente Menge. Es sind also zu verwenden: **107,3 mg NaOH** (= 182,4 SO_4Ca) und **74 mg CaO** (= 149—75; 75 CaO = 107,3 NaOH).

Ätznatron allein zur Fällung zu verwenden, ist nicht geraten, weil dann Soda gelöst bleibt und durch Efflorescieren die Nietfugen des Kessels lockert. Aus demselben Grunde ist noch weniger geeignet für Wässer, in denen die Carbonate vorherrschen, ein Gemisch von Ätznatron und Soda. Ein Überschufs von Ätzkalk würde gelöst bleiben und sich beim Eindampfen als sehr harter Kesselstein abscheiden.

Sollen auch Magnesiumsulfat und -Chlorid ausgefällt werden, was weniger für Kesselspeisung als für Wäschereien und Färbereien erforderlich ist, so wird dafür mehr Ätznatron zugesetzt:

$$SO_4Mg + 2NaOH = SO_4Na_2 + Mg(OH)_2.$$

Thonerde, Eisen und Fette werden durch Kalk gefällt.

Die Umsetzung der zusetzten Chemikalien mit den Härtebestandteilen des Wassers ist nur dann einigermafsen vollständig; wenn das Gemisch in Vorwärmern erhitzt wird; in der Kälte ist ein kleiner Überschufs an Chemikalien und 24stündiges Stehenlassen unter Umrühren erforderlich.[1]) Zumischen der Chemikalien durch ununterbrochen

[1]) Die Magnesia ist in der Kälte überhaupt nur durch 2 Äquiv. Ätznatron oder Kalk als $Mg(OH)_2$ auszufällen.

wirkende regulierte Pumpen (Dehne in Halle) ist zweckmäfsig, wenn das Wasser eine gleichbleibende Zusammensetzung besitzt.

Andere Wasserreinigungsmethoden haben sich nicht bewährt.

De Haën schlug 1872 Kalk und Chlorbarium vor, ersteren zur Fällung der Bicarbonate, letzteres zur Fällung des Gipses:

$$SO_4Ca + BaCl_2 = SO_4Ba + CaCl_2.$$

Dies Verfahren ist für Wäschereien, Färbereien etc. gar nicht brauchbar, weil an Stelle des Gipses Chlorcalcium tritt; auch für Kesselspeisung nicht zu empfehlen, weil die Chloride der Erdalkalien, namentlich Chlormagnesium (aus dem Sulfat gebildet) durch ihre beim Eindampfen zum Teil frei werdende Salzsäure zerstörend auf den Kessel wirken. Auch ist Chlorbarium teurer als Soda und das gefällte Bariumsulfat setzt sich schwer ab.

Bohlig-Heyne leiten das Wasser über Magnesiaspäne, d. h. grobe Holz-Sägespäne, welche durch Mischen mit gebrannter Magnesia und etwas Wasser mit einer Schicht Magnesiahydrat bedeckt sind; durch Magnesiahydrat wird Calciumbicarbonat gefällt und durch das entstandene Magnesiumcarbonat der Gips; dagegen wird die gelöste kohlensaure Magnesia nicht nur nicht gefällt, sondern ihre Menge noch vermehrt (wenn nicht heifs gereinigt wird), sie fällt dann im Kessel beim Erhitzen als Schlamm aus. Dazu bekommt man reich-
Mengen lösliche Magnesiasalze in das Wasser. Das Verfahren hätte den grofsen
liche Vorteil, dafs es keiner chemischen Kontrolle bedarf; man kann das Wasser durch eiserne Cylinder strömen lassen, die mit Magnesiaspänen beschickt sind und von Zeit zu Zeit frisch gefüllt werden.

3. Wasser für andere technische Zwecke.

Die Anforderungen, welche von den verschiedenen Industriezweigen an das Wasser gestellt werden, sind sehr mannigfaltig.

Die Wäschereien und alle Industrieen, welche mit Seife arbeiten, erfordern weiches Wasser, d. h. Wasser, welches frei ist von allen, auch den leicht löslichen Salzen — die Alkalisalze ausgenommen —, weil alle übrigen Oxyde Seife ausfällen und unwirksam machen.

Die Färbereien und Zeugdruckereien fordern Abwesenheit von Erdalkalien und von Schwermetallen, namentlich von Eisen und von Säuren, weil diese die Farben verändern und ungleiches Färben verursachen können durch Bildung von Niederschlägen.

Die Gärungsgewerbe: Brennereien, Brauereien und ebenso die Gerbereien, erfordern Abwesenheit von Bakterien und organischen Stoffen überhaupt, weil diese durch Bildung fremder Organismen das Keimen und den Gärungsvorgang beeinträchtigen. Auch die gelösten Salze sind von Einflufs auf Keimung, Gärung, auch auf den Geschmack des Bieres.

Die Zuckerfabrikation sollte zur Diffusion kein Wasser anwenden, welches viel Salze, z. B. Gips und Kochsalz enthält; ersterer krystallisiert mit dem Zucker aus, letzteres hält Zucker in Lösung.

4. Abwässer der Fabriken.

Litt.: König, Die Verunreinigung der Gewässer, 1887. Jurisch, Die Verunreinigung der Gewässer, 1890.

Mit dem Wachsen der Industrie hat zuerst in England eine zunehmende Verunreinigung der Bäche und Flüsse stattgefunden, welche nicht nur die Industrie selbst und die Landwirtschaft schädigt, die Fische tötet, sondern auch der allgemeinen Wohlfahrt verderblich zu werden droht. Das Anlegen der Fabriken an grofsen Flüssen, durch welche die Abwässer sogleich stark verdünnt und unschädlich gemacht werden können, ist meistens nicht möglich; es sind deshalb die Fabrikabwässer zu reinigen.

Noch schlimmer als die industriellen, sind die städtischen Abwässer, namentlich wenn dieselben nicht nur Haus- und Küchenabfälle, sondern auch — wie das meist bei der neueren Kanalisierung der Fall — die Fäkalien enthalten. Es kann hier nur kurz die Behandlung der Industrieabwässer besprochen werden, welche oft tief in den Fabrikbetrieb eingreift. Wesentlich zu unterscheiden sind Verunreinigungen durch Mineralstoffe und solche durch organische Stoffe. Mineralstoffe dürfen, soweit sie Gifte sind, überhaupt nicht mehr in die Wässer abgeführt werden. Die früher allgemein zur Fuchsinbereitung dienende Arsensäure, als arsenige Säure abfallend, mufs aufgearbeitet werden, ist jetzt aber fast überall durch andere Stoffe ersetzt. Freie Säuren (z. B. in den Stassfurter Endlaugen) oder Basen werden neutralisiert. Die Sodarückstände, welche früher die stinkenden und giftigen Schwefellaugen abgaben, werden, wenigstens zum Teil, auf Schwefel und Thiosulfate verarbeitet. Grubenwässer, welche oft Eisen, auch freie Schwefelsäure (durch Oxydation von Eisenkies) enthalten, sind mit Kalk zu fällen und zu klären. Kohlenwaschwässer sind zu klären.

Salzlaugen, z. B. die Stafsfurter Chlormagnesiumlaugen oder Chlorcalciumlaugen etc. sind, wenn neutralisiert, in stark verdünnter Lösung kaum zu beanstanden. Auch ist bemerkenswert, dafs die Menge der gelösten Erdalkalien beim längeren Fliefsen in den Flüssen allmählich abnimmt; sie scheinen durch Alkalicarbonate oder Silicate ausgefällt oder durch Bodenabsorption entfernt zu werden.

Bedenklicher und schwieriger zu behandeln sind die mit organischen Stoffen beladenen Abwässer, wie sie Zucker-, Papier-, Stärkefabriken, Gerbereien, Schlachthäuser, Flachsrotten, Wollwäschereien, Färbereien und Bleichereien, Leimsiedereien und die Fett- und Knochenverarbeitung abgeben. Die zum Teil suspendierten, zum Teil gelösten organischen Stoffe gehen alsbald in Fäulnis und Gärung über, Milliarden von Pilzen erzeugend und das Wasser stinkend und für viele Industrieen ganz unbrauchbar machend. Diese Wässer werden ebenso wie die städtischen Abwässer gereinigt, entweder durch chemische Fällungsmittel, oder durch

Berieselung. Die durch chemische Fällungsmittel, z. B. Ätzkalk, oder Ätzkalk in Verbindung mit Thonerdesulfat, Eisenvitriol oder andere Salze und Salzgemische erzeugten Niederschläge reifsen die fein suspendierten Stoffe, welche sich allein zu langsam absetzen oder in Lösung übergehen würden, mit nieder, und bewirken rasch Klärung. Gleichzeitig werden durch den Kalk die vorhandenen Bakterien getötet. Ein gröfserer Überschufs von Kalk ist zu vermeiden. (Verfahren von Knauer, Oppermann, Müller-Nahnsen, Friedrich, Hulwa, u. s. w.) Die oft sehr bedeutenden Niederschläge, z. B. bei Zuckerfabriken, welche z. B. in 1 Minute 4 cbm Abwasser zu bewältigen haben, können in Schlammteichen gesammelt und als Dünger verwertet werden.

Indessen ist die Reinigung durch Fällungsmittel nur eine Abscheidung der suspendierten Stoffe; die gelösten organischen Stoffe werden dadurch nicht entfernt. Wenn das geklärte Wasser beim Weiterfliefsen den überschüssigen Ätzkalk als Carbonat abgeschieden hat, beginnt die Bildung von Pilzen und die Fäulnis von neuem, die ihr Ende erst nach Zerstörung der organischen Stoffe findet. Diese gelösten organischen Stoffe entfernt man durch Berieselung, d. h. durch Durchfliefsenlassen des Wassers durch drainierte Wiesen (weniger gut ist Ackerland), wobei durch Bodenbakterien und Luft rasche Oxydation und Entfernung der organischen Stoffe stattfindet (System Elsässer). Vegetation beschleunigt den Vorgang wesentlich. Die organischen Stoffe wirken gleichzeitig als guter Dünger. Die allgemeine Einführung der Berieselung, auch für städtische Abwässer, wie Berlin, Stettin und Breslau sie besitzen, findet Schranken in der erforderlichen grofsen Bodenfläche. Eine Zuckerfabrik mit einer Verarbeitung von 6000 Ctr. Rüben täglich braucht etwa 40 ha Wiesen von mittlerer Durchlässigkeit, um z. B. 200—500 mg im Liter gelöste organische Stoffe (als CO_2 berechnet) auf 20 mg und weniger herabzumindern. Das aus den Drains abfliefsende „Rieselwasser“ ist nicht blofs klar, sondern auch haltbar und zu jedem Gebrauch geeignet. Am besten würde Berieselung mit voraufgegangener chemischer Fällung reinigen, doch stellt sich ein solches doppeltes Reinigungsverfahren in der Praxis meist zu teuer.

Verfügt man über eine genügende Menge fliefsendes Wasser, so können die mit organischen Stoffen beladenen Abwässer, auch städtische Schwemmkanalwässer, häufig ohne Bedenken ungereinigt in diese Flüsse gelassen werden, da erfahrungsmäfsig rasch fliefsendes Wasser durch den aufgenommenen Sauerstoff die organischen Stoffe bald durch „Selbstreinigung“ vernichtet.

Die Bestimmung gröfserer Mengen organischer Substanz in Abwässern geschieht durch Erhitzen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure und Wägen der gebildeten Kohlensäure.

Schwefel und Schwefelsäure.

Litt.: Lunge, Handbuch der Sodaindustrie. 1879 Bd. 1.

A. Schwefel.

Der Schwefel findet sich fertig gebildet in der Natur, in gröfster Menge in Sizilien, welches 1860 158000 t, 1889 380000 t Schwefel (wovon 100000 t für Nord-Amerika) erzeugte; Spanien 1880: 30000 t. Kleinere Mengen stammen aus Abfällen verschiedener Industrieen, namentlich aus den Leblanc-Soda-Rückständen, aus welchen England etwa 40000 t wiedergewinnt; England könnte aus Sodarückständen 140000 t Schwefel jährlich gewinnen.

Die Abscheidung des Schwefels in Substanz aus Sulfiden (Pyrit, Kupferkies) geschieht selten; diejenige aus den sehr verbreiteten Sulfaten (Gips, Schwerspath) ist wegen zu hoher Kosten nicht ausführbar. Der Schwefel der Steinkohlen, welche Leuchtgas liefern, findet sich gröfstenteils in der Reinigungsmasse wieder, derselbe wird auf Schwefelsäure verarbeitet. Die in London zu Leuchtgas verarbeiteten Steinkohlen enthalten 10000 t Schwefel. — Wert des Schwefels: 1 t etwa 100 Mk.

Die Verwendung und der Preis des Schwefels sind sehr zurückgegangen, seitdem man ihn nicht mehr wie früher zur Fabrikation von Schwefelsäure verwendet; nur kleine Mengen arsenfreier Säure werden noch aus Schwefel, die übrige aus Pyriten dargestellt. Der Schwefel findet Verwendung für Schwarzpulver, auch für andere Explosivstoffe; zum Schwefeln des Weinstockes, der Weinfässer, des Hopfens, der Rübensäfte, der Wolle und Seide, für Gewinnung von Holzcellulose nach Mitscherlich; zur Herstellung von Ultramarin, Zinnober, Schwefelkohlenstoff, flüssiger schwefliger Säure, zum Vulkanisieren des Kautschucks und zum Kitten.

1. Gediegener Schwefel findet sich in Gängen und Ablagerungen in Gips-, Thon- und Mergellagern des Flötz- und Tertiärgebirges, auch in Braunkohlen- und Steinkohlenflötzen, am massenhaftesten auf Sizilien [300 Gruben, 25000 Arbeiter] in 30—40 Meter mächtigen Lagern, den Kalkstein und Gips des Tertiärgebirges durchsetzend. Nach Paradis' Berechnung würde der Schwefelreichtum Siziliens zu Ende nächsten Jahrhunderts, nach anderen schon in 50—60 Jahren erschöpft sein. Das Gestein enthält durchschnittlich 20—40 %, selten bis zu 70 oder 80 % Schwefel. Es wird noch in roher Weise, neuerdings durch Schachtbau gefördert. — Gediegenen Schwefel liefern ferner Spanien,

der Kaukasus, Ägypten [an der Küste des roten Meeres werden monatlich 300 t gefördert], Utah, Luisiana, Island.

Der gediegene Schwefel ist zum Teil wenigstens vulkanischen Ursprungs. Er findet und bildet sich noch jetzt in den Solfataren bei Neapel, absterbenden Kratern, welche Schwefel, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure ausstoſsen. Die Bildung kann stattgefunden haben durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure, durch Zersetzung von Sulfiden durch Glühhitze oder durch Reduktion von Sulfaten.

In Sizilien wird der Schwefel in „Calcaronen" ausgeschmolzen, gemauerten Gruben mit geneigter Sohle, in welchen das schwefelhaltige Gestein nach Art der Holzkohlenmeiler zu Haufen geschichtet, mit erdigem Gestein bedeckt, oben angezündet wird, so daſs bei beschränktem Luftzutritt ein Teil des Schwefels ($^1/_3$—$^2/_5$) verbrennt, um den Rest auszuschmelzen, welcher unten seitlich abflieſst.

Das weit rationellere Ausschmelzen in geschlossenen, guſseisernen oder Thongefäſsen mit gespanntem Wasserdampf oder Destillation schwefelreicherer Rohstoffe ist auf dem kontinentalen Italien hier und da im Gebrauche; in Sizilien hat es sich wegen zu hoher Kohlenpreise nicht eingeführt; ebensowenig das Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff, weil zu teuer und zu feuergefährlich.

Der durch Ausschmelzen erhaltene Rohschwefel, welcher aus

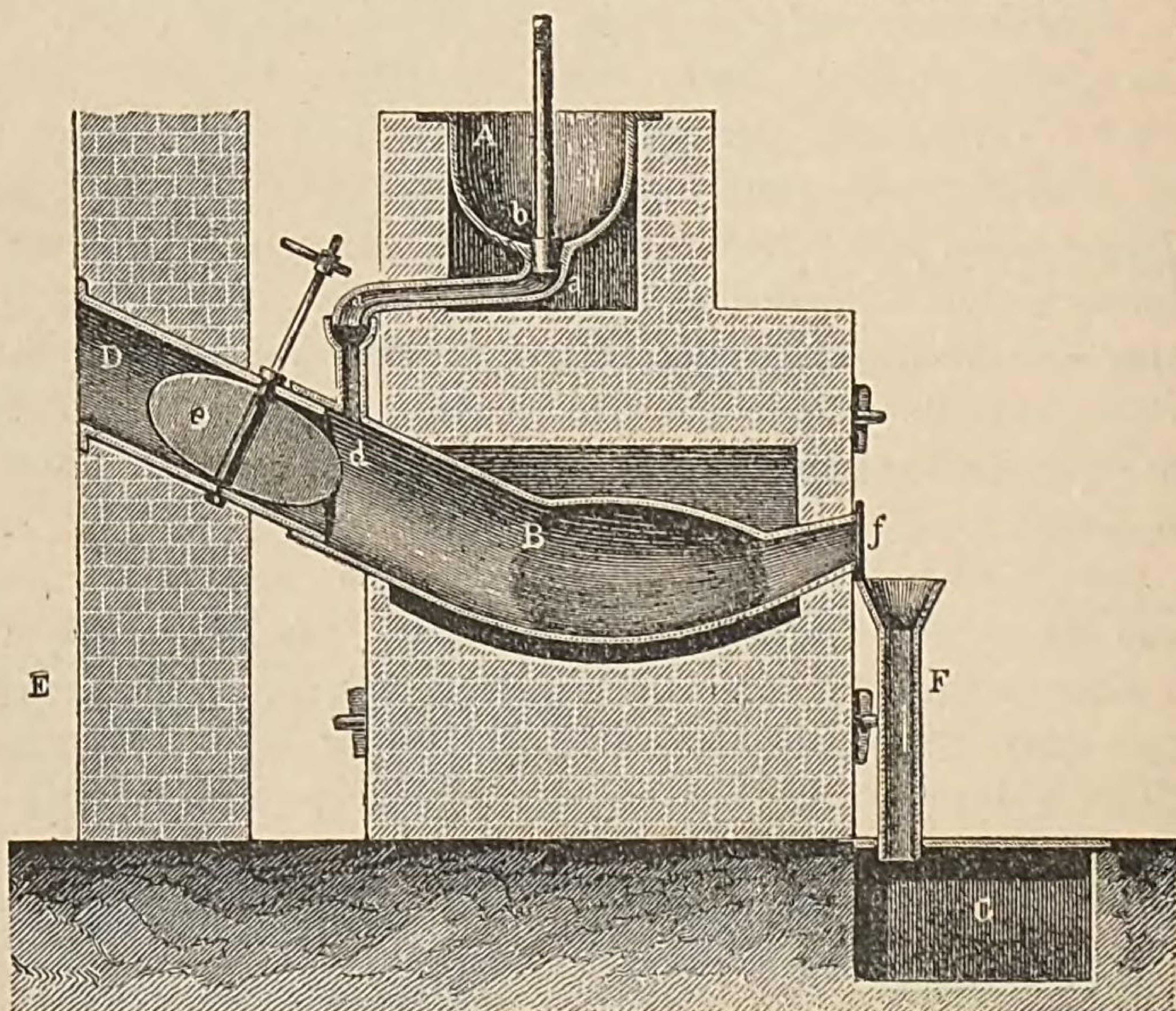


Fig. 12.

Sizilien in unregelmäfsigen Brocken in den Handel kommt, enthält noch mehrere Prozente Verunreinigungen, Gangart, zuweilen auch Arsen, von welchen er durch Raffinieren befreit wird (von Arsen nur teilweise). Dies geschieht in Marseille, Antwerpen, auch in Deutschland (Hermannia in Schönebeck, Noblée & Thörl in Harburg) durch Destillation des Rohschwefels aus gufseisernen Retorten, horizontalen Cylindern, welche eingemauert sind und mit Kohlen geheizt werden.

Dujardin giebt den Retorten eine linsenförmige Gestalt, um die Heizfläche zu vergröfsern und das Verdichten von Schwefel an der oberen Fläche zu verhindern. Fig. 12 B zeigt diese flach liegende Linse im Vertikalschnitt. Der Schwefel wird in A durch die abziehenden Feuergase geschmolzen und periodisch durch a b nach B abgelassen. Die Rückstände können ohne grofse Verluste durch Verbrennung (Klappe e schliefsen), durch F G entfernt werden. Zweckmäfsig verbindet man zwei grofse Retorten zu abwechselndem Betriebe. Der Inhalt einer, 150 kg, wird in 4 Std. abdestilliert.

Der bei 448° siedende Schwefel verdichtet sich in gufseisernen Vorlagen zu einer bei 112—160° dünnen und hellgelben, bei 200—350° dicken braunen Flüssigkeit, welche in konische Holzformen gegossen, in den bekannten Stangen als Stangenschwefel in den Handel kommt.

In der Regel schliefst sich an die Retorte zunächst ein weiter gemauerter Raum an, worin der Schwefel als Schnee niederfällt, als Schwefelblumen, solange die Temperatur des Raumes unter 112° bleibt (wie Schnee aus Wasserdampf unter 0°); dazu ist langsames Destillieren erforderlich. Bei raschem Destillieren schmilzt der Schwefel, sammelt sich am Boden an und wird von Zeit zu Zeit abgelassen, um in Stangen gegossen zu werden. Der Stangenschwefel ist meist rein, wenn nicht ganz bis zu Ende destilliert wurde. Die Schwefelblumen enthalten immer etwas Schwefelsäure bezw. Schweflige Säure.

2. Schwefel aus Kiesen. Selten wird (Schweden, Frankreich) Schwefel durch Glühen von Eisenkies gewonnen, welcher bei starker Glühhitze den Schwefel bis zur Hälfte abgeben kann: $FeS_2 = FeS + S$. Man treibt in der Regel in Thon- oder Gufseisenröhren nur $^1/_3$ des Schwefels (13—15 %) ab, weil das bei hoher Temperatur schmelzende FeS die Röhren stark angreift. Die Rückstände (Abbrände) werden auf Eisenvitriol verarbeitet. Oder man erhitzt unter beschränktem Luftzutritt („röstet") Eisenkies, Kupferkies und Bleiglanz in Schwefelöfen oder in offenen Haufen (Ocker am Harz); in letzterem Falle wird nur ein kleiner Teil des Schwefels gewonnen. Der Pyritschwefel ist meist arsen- und thalliumhaltig und orangegelb gefärbt.

3. Schwefel aus Seepflanzenasche, Kelp und Varec (s. Jod).

4. Schwefel aus Sodarückständen (s. diese).

Schweflige Säure, Schwefeldioxyd, SO_2.

Die Schweflige Säure kommt in den Handel als solche, in flüssiger Form und in Form von Salzen, als Natrium- und Calciumsulfit. Flüssige

Schweflige Säure, welche hauptsächlich für Kältemaschinen und für Sulfitcellulose dient, wird im Grofsen in westfälischen und schlesischen Hütten (W. Grillo in Hamborn) aus Röstgasen gewonnen, aus denen man durch Wasser die Schweflige Säure absorbiert; die wässerige Lösung wird durch Dampf zerlegt und die entweichende reine (nur wasserhaltige) Säure wird mit Schwefelsäure getrocknet und durch Kälte und Druck verdichtet. Der Versand geschieht in gufseisernen Flaschen, ähnlich wie flüssige Kohlensäure. Siedepunkt —10° C. Ihr Druck s. S. 32; ihr Preis beträgt etwa 11 Mk. für 100 kg loco.

Sulfite. Natriumbisulfit, SO_3NaH, wird im Grofsen gewonnen durch Sättigen von Sodalösung oder von Sodakrystallen mit Schwefligsäuregas. Setzt man eine gleiche Menge Sodalösung hinzu, so krystallisiert das Monosulfit $SO_3Na_2 + 7H_2O$ aus. Das Bisulfit in Lösung wird angewandt als Antichlor, statt des früher benutzten Unterschwefligsauren Salzes, zur Fortnahme von Chlor aus dem mit Chlor gebleichten Papier, aus Baumwolle und Gespinsten; ferner ausgedehnt zum Bleichen von Wolle und Seide, welche Chlorbleiche nicht vertragen; zum Konservieren etc. wie verbrennender Schwefel.

Haltbarer ist das Calciumsulfit SO_3Ca, welches, aus Kalkmilch und Schwefliger Säure gewonnen, in fester Form in den Handel kommt und zum Gebrauch mit Säure versetzt wird. Das Salz löst sich kaum in Wasser, leicht in wässeriger Schwefliger Säure; diese Lösung, „Calciumbisulfitlauge" dient z. B. zur Herstellung von Holzcellulose.

Natriumthiosulfat, unterschwefligsaures Natron, $S_2O_3Na_2 + 5H_2O$, wird gewöhnlich aus den Leblanc-Soda-Rückständen gewonnen. Es dient ebenfalls als Antichlor, vor allem in der Photographie als Fixiersalz, das vom Licht nicht veränderte Chlor- (Brom-, Jod-) Silber leicht lösend; auch in der Metallurgie zum Ausziehen von Chlorsilber, ferner als Beize in der Zeugfärberei, in der Jodometrie (jodlösend), zu Reduktionen etc.

Hydroschweflige Säure, SO_2H ($S_2O_4H_2$), entsteht bei der Einwirkung von Zink auf eine wässerige Lösung von Schwefliger Säure oder von Natriumbisulfit. Die namentlich in saurer Lösung unbeständige Flüssigkeit wirkt sehr stark reduzierend und wird zur Herstellung einer Indigoküpe verwendet.

B. Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure ist, wie Ätzkalk, einer der wichtigsten Rohstoffe für die gesamte chemische Industrie. In erster Linie sind die Leblanc-Soda-, Sulfat-, Chlor-, Superphosphat-, die Thonerdesulfat- und Salpetersäure-Industrie auf Schwefelsäure angewiesen. Die gröfsten Mengen

Schwefelsäure kommen gar nicht in den Handel, sondern werden in Verbindung mit jenen Industrieen dargestellt und gleich weiter verarbeitet.

Die Schwefelsäure kommt in veschiedenen Formen in den Grofshandel a) als Kammersäure (52° Bé), wie sie die Bleikammern liefern; b) als Hydrat von 55, 60—62, 66° Bé, durch Eindampfen der Kammersäure hergestellt; c) als Anhydrid (SO_3) oder als rauchende Schwefelsäure, letztere namentlich für die Farbenindustrie.

Die Schwefelsäure wird nicht aus den in der Natur sehr verbreiteten Sulfaten, sondern aus dem Schwefel der natürlichen Sulfide (Eisenkies, Kupferkies, Zinkblende), selten aus freiem Schwefel oder dem Schwefel von Industrieabfällen (Sodarückstände, Gasreinigungsmasse) gewonnen. Die durch Verbrennung der Kiese in Röstöfen zunächst gebildete Schweflige Säure wird durch die höheren Oxyde des Stickstoffs und Wasser in Schwefelsäurehydrat umgewandelt, das entstandene Stickoxyd wird durch Luftsauerstoff wieder oxydiert und zu neuen Oxydationen benutzt u. s. w. Die in den Bleikammern sich ansammelnde Kammersäure wird eventuell konzentriert und gereinigt. Bei Ausschlufs von Wasser geben Schweflige Säure und Sauerstoff unter Mitwirkung einer „Kontaktsubstanz“ Schwefelsäureanhydrid.

Geschichtliches. Die Schwefelsäure war bereits im 8. Jahrhundert (Geber), vielleicht schon im Altertum bekannt, und wurde von den Alchemisten durch Glühen von Alaunen oder Eisenvitriol, später durch Verbrennen von Schwefel mit Salpeter gewonnen. Letztere Operation, zu welcher Glasgefäfse dienten, wurde 1749 von Dr. Roebuck in Schottland in Bleikammern von 6 cub‘ ausgeführt, auf deren Boden sich Wasser befand. 1793 fanden Clément und Désormes in Frankreich, dafs die Oxydation der Schwefligen Säure viel billiger durch den Luftsauerstoff, mit Zuhülfenahme von nur wenig Salpeter als Sauerstoffübertrager, ausgeführt werden kann. Aber erst gegen 1810 wer das heutige System der ununterbrochenen Schwefelverbrennung unter Luft- und Wasserdampfzufuhr in seinen Grundzügen fertig. 1827 kam der Gay-Lussacturm und 1859 der Gloverturm hinzu.

Statistisches. Im Jahre 1879 wurden in Europa etwa 1 Mill. t Schwefelsäure hergestellt, und zwar in England 600000 t, in Deutschland 112000 t, Frankreich 200000 t, Österreich-Ungarn 45000 t (Heinzerling). 1891 stellte Deutschland 627000 t (60° Bé) her, davon über die Hälfte aus spanischen Kiesen und 75000 t aus Zinkblende (Hasenclever). Die Vereinigten Staaten erzeugen ca. 600000 t, z. T. aus sicilianischem Schwefel, neuerdings mehr und mehr aus Pyriten.

Die ganz aufserordentliche Zunahme der Produktion im letzten Jahrzehnt hat hauptsächlich den Grund, dafs die Hüttenwerke überall gezwungen sind, die beim Rösten von Kupfer- und Zinkerzen früher

meist verloren gegebene Schweflige Säure zu verdichten. Infolgedessen ist der Preis von 5,59 Mk. für 100 kg (1880) auf 3,2 Mk. (1890) zurückgegangen.

1. Erzeugung von Schwefliger Säure. Rohstoff.

Die Monopolisierung des sizilianischen Schwefels 1838 und die dadurch erfolgte Preiserhöhung von 100 auf 280 Mk., dazu die Nachfrage der Weinländer nach Schwefel als Mittel gegen die Traubenkrankheit, sowie die Notwendigkeit, die beim Rösten der Kiese entweichende Schweflige Säure (Hüttenrauch) aufzufangen, haben den Schwefel aus der Schwefelsäurefabrikation allmählich verdrängt. Jetzt dienen überall fast nur die billigeren Kiese als Rohmaterial (in Deutschland zuerst in Ocker 1841) und zwar meist Eisenkies (Schwefelkies, Pyrit, FeS_2, regulär) der sich reichlich im Siegener Lande in Westfalen und in Schlesien, auch in Frankreich (Lyon) und Belgien findet. Der Kies ist fast immer Blei-, Zink-, Arsen-, Selen-, auch Thalliumhaltig.

Die schwefelreichen Kiese brennen, einmal entzündet, durch eigene Wärme weiter. Der S verbrennt zum Teil zu SO_2, zum Teil bilden sich SO_4Fe und $(SO_4)_3Fe_2$, welche bei der Verbrennungstemperatur weiter zu $Fe_2O_3 + SO_2$ bezw. SO_3 zerfallen. Die Abbrände enthalten 3—4 % Schwefel, bei Blei- oder Zinkgehalt mehr, und eignen sich nicht zur Verhüttung auf Eisen. Ein höherer Zinkgehalt (Siegener Kies) macht die Gewinnung von Zinksulfat oder Chlorid lohnend; man laugt diese Abbrände mit Wasser aus, wobei man indessen nur einen Teil des Zinks gewinnt; der gröfsere ist als basisches Sulfat nicht in Wasser löslich und müfste, um löslich zu werden, vorher, wie die kupferhaltigen Abbrände, mit Na Cl geröstet werden. Die Abbrände liefern auch Eisenoxyd (Eisenrot) als Anstrichfarbe.

Unerschöpfliche Lager kupferhaltiger Kiese besitzen Südwest-Spanien und Portugal; diese Kiese, schon von den Römern auf Kupfer verarbeitet, werden seit 1875 von der Rio-Tinto- und anderen Gesellschaften wieder ausgebeutet und dienen in England fast ausschliefslich, sehr viel auch jetzt in Deutschland zur Herstellung von Schwefelsäure. Ihr durchschnittlicher Gehalt von 2—3 % Cu (und weniger, wenn sie bereits z. T. entkupfert sind) macht die Verarbeitung der Abbrände auf Kupfer (Silber und Eisen) lohnend. Die Duisburger Kupferhütte, eine Hamburger und andere Gesellschaften beziehen die Rio-Tinto-Kiese; man läfst sie häufig in anderen Werken abrösten und nimmt die Abbrände zur Verhüttung zurück (s. Metallurgie).

Pyritöfen. Die Pyrite werden zerkleinert und gesiebt, die walnufs- bis eigrofsen Stücke werden in „Stückkiesöfen“, der Schliech in „Feinkiesöfen“ geröstet. Die Stückkiesöfen waren früher Schachtöfen ohne Rost (Kiln),

jetzt werden fast ausschliefslich Herdöfen mit Rosten benutzt, von denen zehn und mehr zu einem Systeme, meist in zwei parallelen Reihen, vereinigt sind.

Auf dem aus losen Stäben bestehenden Rost a, Fig. 13 und 14, wird der Stückkies durch die von unten zuströmende Luft verbrannt. Die Abbrände werden von Zeit zu Zeit durch Drehen der auf der Kante stehenden quadratischen Roststäbe um 45°, wodurch die Zwischenräume vergröfsert werden, in den Aschenfall befördert, alsdann neuer Stückkies durch die Arbeitsöffnung eingeworfen, welcher sich an dem zurückgebliebenen, glühenden Kies entzündet. Die Röstgase der mit einander in Verbindung stehenden Öfen nehmen aus e, einem mit Chilesalpeter und Schwefelsäure gefüllten Blei- oder Gufseisengefäfs, Salpetersäuredämpfe auf und gehen durch den Flugstaubkanal f zum Glover. Von gröfster Wichtigkeit für den Bleikammerbetrieb ist der richtig bemessene Luftüberschufs der Röstgase; derselbe kann durch Stellen der luftdicht schliefsenden Klappen b, c und d geregelt werden.

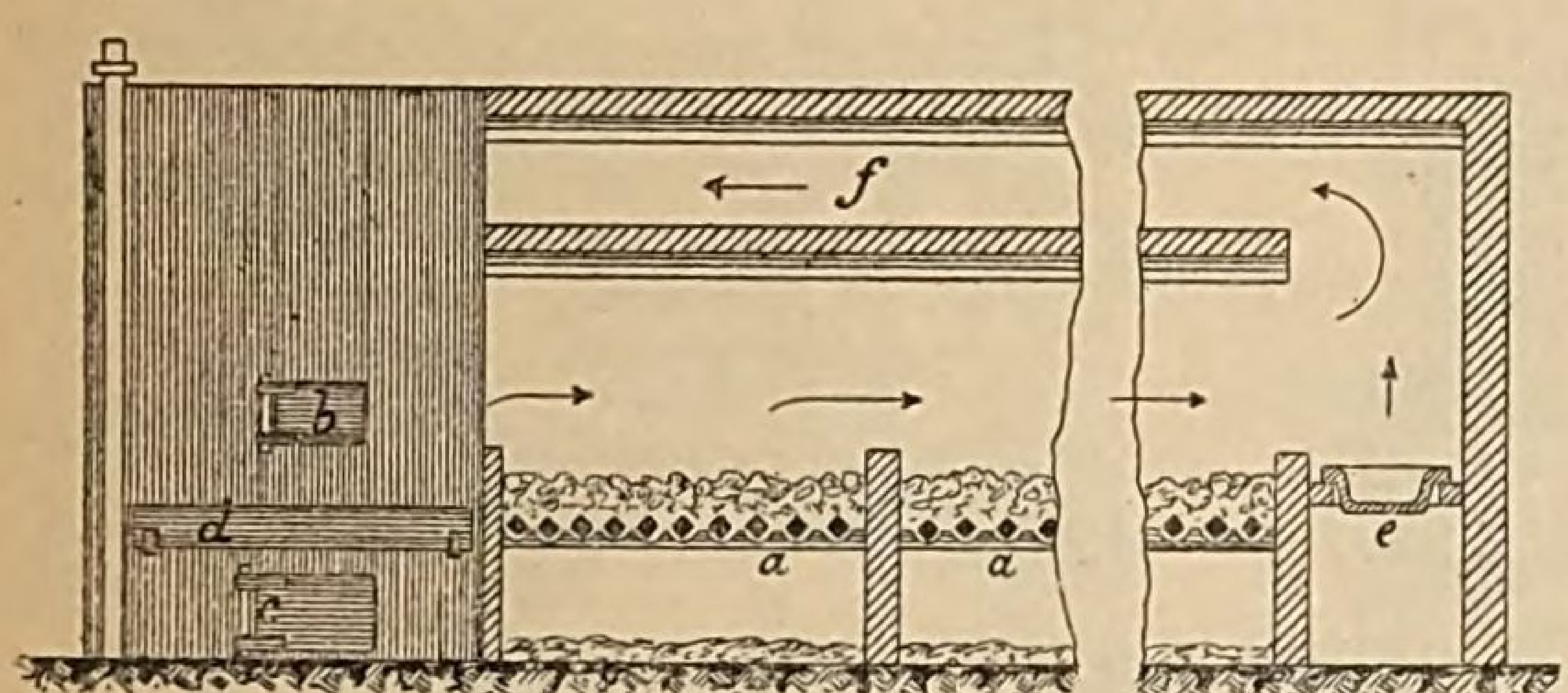


Fig. 13.

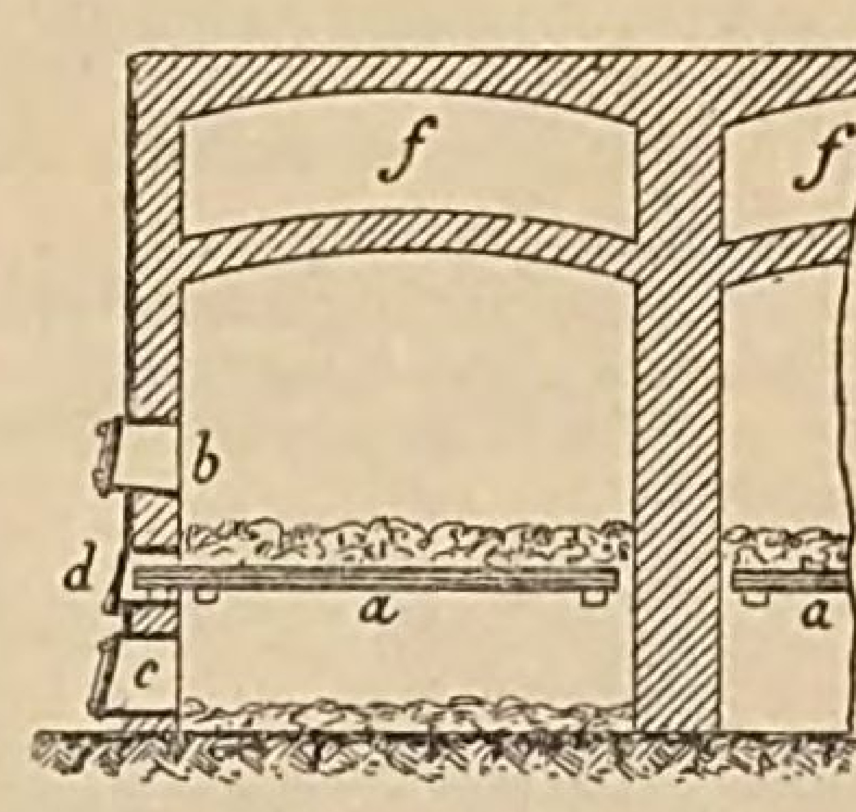


Fig. 14.

Für Feinkies sind die Plattenöfen von Malétra am meisten im Gebrauch; in Freiberg (Sachsen) auch viel Öfen nach Gerstenhöfer. Einen Plattenofen zeigen Fig. 15 und 16 (nach Lunge). Der Feinkies wird, nachdem der Ofen vom Roste a aus zum Glühen erhitzt und dann der Zugang zu dieser Feuerung verschlossen ist, durch die Arbeitsöffnungen h, i, k auf die oberste Chamotteplatte c geworfen, und allmählich auf d, e, f, g heruntergearbeitet, um, abgeröstet, durch t, u, v, entfernt zu werden. Von unten durch v tritt Luft ein, reichert sich mit Schwefliger Säure an und gelangt durch m in die Kanäle n und durch o zum Glover, bezw. vorher zur Flugstaubkammer. Oben auf den Öfen befinden sich die Bleipfannen r, in denen durch die Ofenhitze Kammersäure eingedampft wird.

In ähnlichen Plattenöfen wird auch die gebrauchte Gasreinigungsmasse abgeröstet, welche 30—40° freien Schwefel enthält. Wegen der niederen Verbrennungstemperatur kann man hier statt der Chamotteplatten dünn gemauerte Gewölbe anwenden.

Während die Kiese, wenn kupferfrei, nur auf Schwefelsäure verarbeitet werden, dient die Zinkblende, ZnS, der Rheinlande und Oberschlesiens in erster Linie zur Zink- und erst in zweiter Linie zur Schwefelsäuregewinnung. Die Zinkhütten in Stolberg bei Aachen lassen ihre Blende von der Rhenania, der gröfsten Schwefelsäure- und Soda-

fabrik Deutschlands, abrösten. Die schwefelarme Blende bedarf dazu der Wärmezufuhr von aufsen, so dafs hier die Pyritöfen nicht verwendbar sind. Man röstete früher in Flammöfen, wobei die Röstgase infolge ihrer Vermischung mit den Rauchgasen mit kaum 1 Vol. % SO_2 in den Bleikammern nicht verwertet werden konnten und verloren gingen, die Umgebung verheerend; man suchte sie aus den Rauchgasen mit grossen Kosten durch Kalkmilch zu absorbieren und unschädlich zu machen. Die Verwertung dieser Schwefligen Säure für die Schwefelsäurefabrikation ist der Rhenania mit Hülfe von Muffelöfen neuerdings vollständig gelungen.

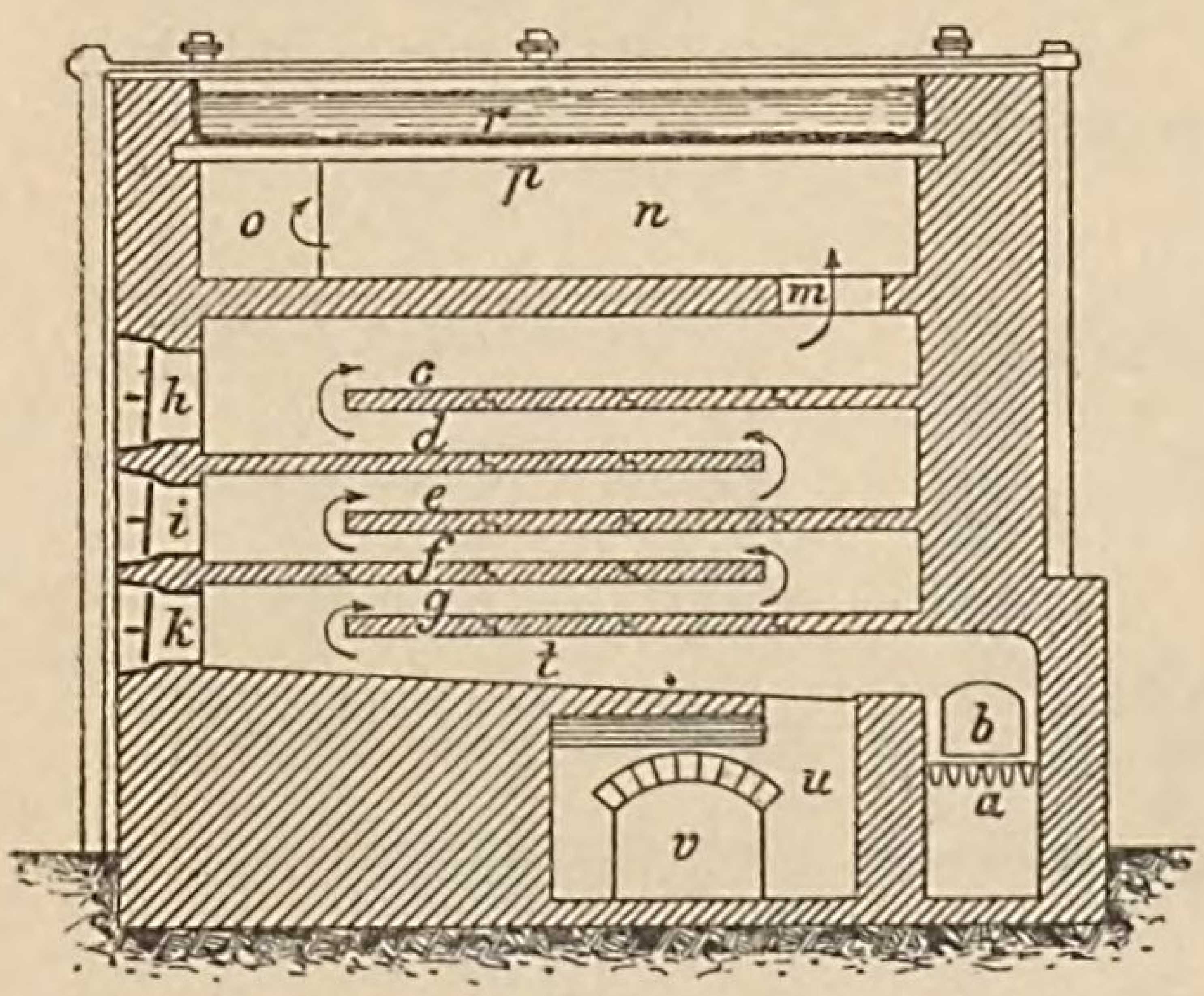


Fig. 15.

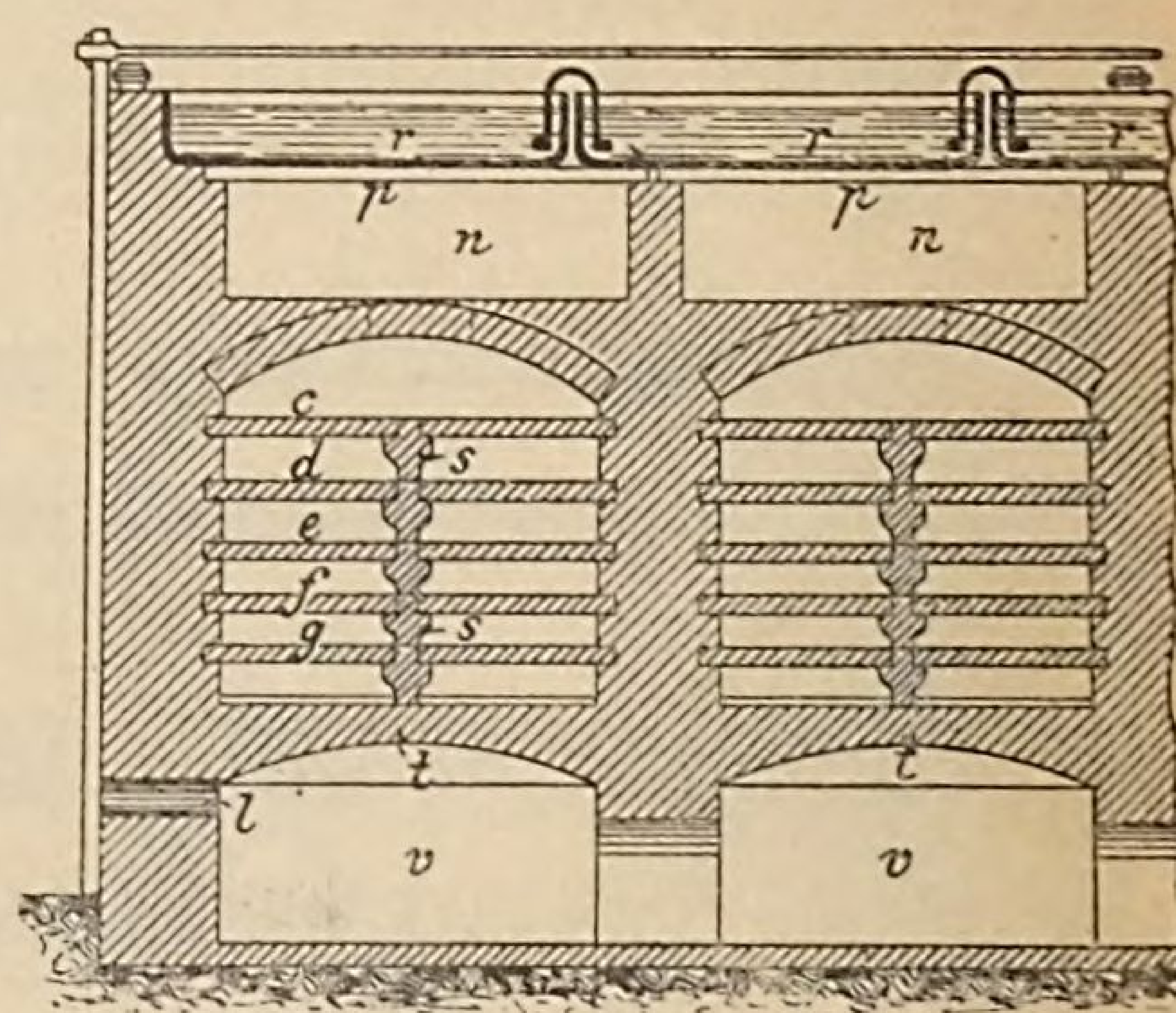


Fig. 16.

Diese Muffelöfen, nach den Prinzipien von Eichhorn und Liebig von der Rhenania verbessert, bestehen aus drei Reihen langer niedriger Chamottemuffeln, in welchen die zerkleinerte Blende langsam von oben nach unten heruntergearbeitet wird, während Feuergase, die Muffeln umspülend, entgegengesetzt von unten nach oben ziehen und die Muffeln auf 700—900° erhitzen. Die Abbrände sind nahezu schwefelfrei; ein Schwefelgehalt beeinträchtigt die Zinkgewinnung.

Die Verhüttung des Kupferkieses, $CuFeS_2$, und des Bleiglanzes, PbS, gestattet nur die Verwertung eines Teiles der Schwefligen Säure. Man röstet diese meist mit Kiesen und Zinkblende gemischten Erze, z. B. diejenigen des Rammelberges in Ocker, in Schachtöfen, sogenannten Kilns, wo sie in dicken Stücken zu hohen Chargen geschichtet durch eigene Verbrennungswärme fortbrennen und einen grofsen Teil des Schwefsls an die Bleikammern abgeben; in den Pyritöfen brennen sie nicht. Sehr schwefelarme Erze (bleireiche), auch Zwischenprodukte wie Bleistein, röstet man auf Stadeln im Freien ab (s. Metallurgie).

Die Röstgase enthalten höchstens 8 ½ % SO_2 (aus Pyriten; aus Schwefel 11 %), dazu etwas SO_3 (aus Eisensulfaten) und 10 % und mehr

überschüssigen Sauerstoff für den Kammerprozeſs. Mangel an Sauerstoff sowohl, wie ein zu groſser, die Kammergase verdünnender Überschuſs daran haben einen Verlust von Stickoxyden zur Folge, weshalb ein gut geregeltes Abrösten erste Bedingung des Betriebes ist. — Die Bestimmung der Schwefligen Säure in den Röstgasen geschieht nach Reich durch Absorption eines gemessenen Gasvolumens durch titrierte Jodlösung; die der Gesamtsäure nach Lunge mittelst titrierter Natronlauge.

2. Bleikammerprozeſs.

Nachdem die Röstgase in Flugstaubkanälen die Hauptmenge der Arsenigen Säure, auch Thallium- und Selenverbindungen abgesetzt haben, gelangen sie mit einer Temperatur von etwa 300° bei Pyrit, mit niederer bei Zinkblende, in den Gloverturm, wo ihnen die im Betriebe wiedergewonnene Salpetrige Säure zugeführt wird, in Form der aus dem Gay-Lussac flieſsenden „Nitrose", d. i. Nitrosylschwefelsäure $SO_2<^{OH}_{O-NO}$; dann durchstreichen sie die Bleikammern und bilden hier unter Mitwirkung von Wasserdampf die „Kammersäure" von 50—55° Bé; zuletzt werden im Gay-Lussacturme den entweichenden Gasen (wesentlich Stickstoff) die Salpetrige Säure und Untersalpetersäure durch herabflieſsende Schwefelsäure von 60—62° Bé entzogen. Die dadurch gebildete Nitrose geht zusammen mit Kammersäure auf den Glover, wo die Nitrose entnitriert und die Kammersäure gleichzeitig durch die Wärme der Röstgase bis zu 60—62° Bé konzentriert wird; der unvermeidliche Verlust an Salpeter, welcher 1—2 % von der erzeugten Schwefelsäure beträgt, wird in der Regel, wie S. 49 beschrieben, durch eine Mischung von Chilesalpeter und Schwefelsäure am Ende der Röstöfen zugeführt. Soll keine 60grädige Säure, sondern nur Kammersäure fabriziert werden, so ist der Glover entbehrlich; man bedient sich dann, zur Zufuhr der Nitrose, statt seiner, terrassenförmig in der ersten kleinen Bleikammer (Vorkammer) aufgestellter Thonteller, über welche die Nitrose zusammen mit Wasser herabfliesst.

Die Bildung der Schwefelsäure in der Bleikammer erfolgt nach Berzelius und R. Weber nach den Hauptreaktionen:

$$1)\ SO_2 + N_2O_3 + H_2O = SO_4H_2 + 2NO;$$
$$2)\ 2NO + O = N_2O_3.$$

Anfangs bewirkt die zugeführte starke Salpetersäure, später wesentlich Salpetrige Säure (N_2O_3), weniger NO_2, die Oxydation; verdünnte Salpetersäure darf nicht entstehen, sie wirkt zu langsam auf SO_2 ein und beteiligt sich nicht am Kammerprozeſs, wie Péligot früher glaubte.

Nach Lunge geht die Reduktion nur anfangs, bei groſsem Überschuſs von SO_2, bis zum Stickoxyd (NO), und die Oxydation nur am

Ende des Kammersystems bis zur Untersalpetersäure (NO_2); die Hauptreaktionen werden vielmehr durch Salpetrige Säure und Nitrosylschwefelsäure vermittelt:

$$1)\ 2SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2SO_2{<}^{OH}_{O-NO};$$

$$2)\ 2SO_2{<}^{OH}_{O-NO} + H_2O = 2SO_4H_2 + N_2O_3.$$

Die bei normalem Betriebe nur spurweis in den Bleikammern vorhandene Nitrosylschwefelsäure kann sich an wasserärmeren Orten der Kammern ununterbrochen bilden, während sie weiterziehend in Berührung mit mehr Wasser sofort weiter umgesetzt wird.

Nach Raschig, welcher geltend macht, dafs SO_2, N_2O_3 und Wasser auch ohne Sauerstoff Schwefelsäure bilden können, soll sich als hauptsächlichstes Zwischenprodukt Dihydroxylaminsulfosäure, $N(OH)_2 - SO_2OH$, bilden, doch ist dieser Stoff bisher noch nicht isoliert worden. Wahrscheinlich vollziehen sich die Vorgänge nach Berzelius und Weber und nach Lunge gleichzeitig.

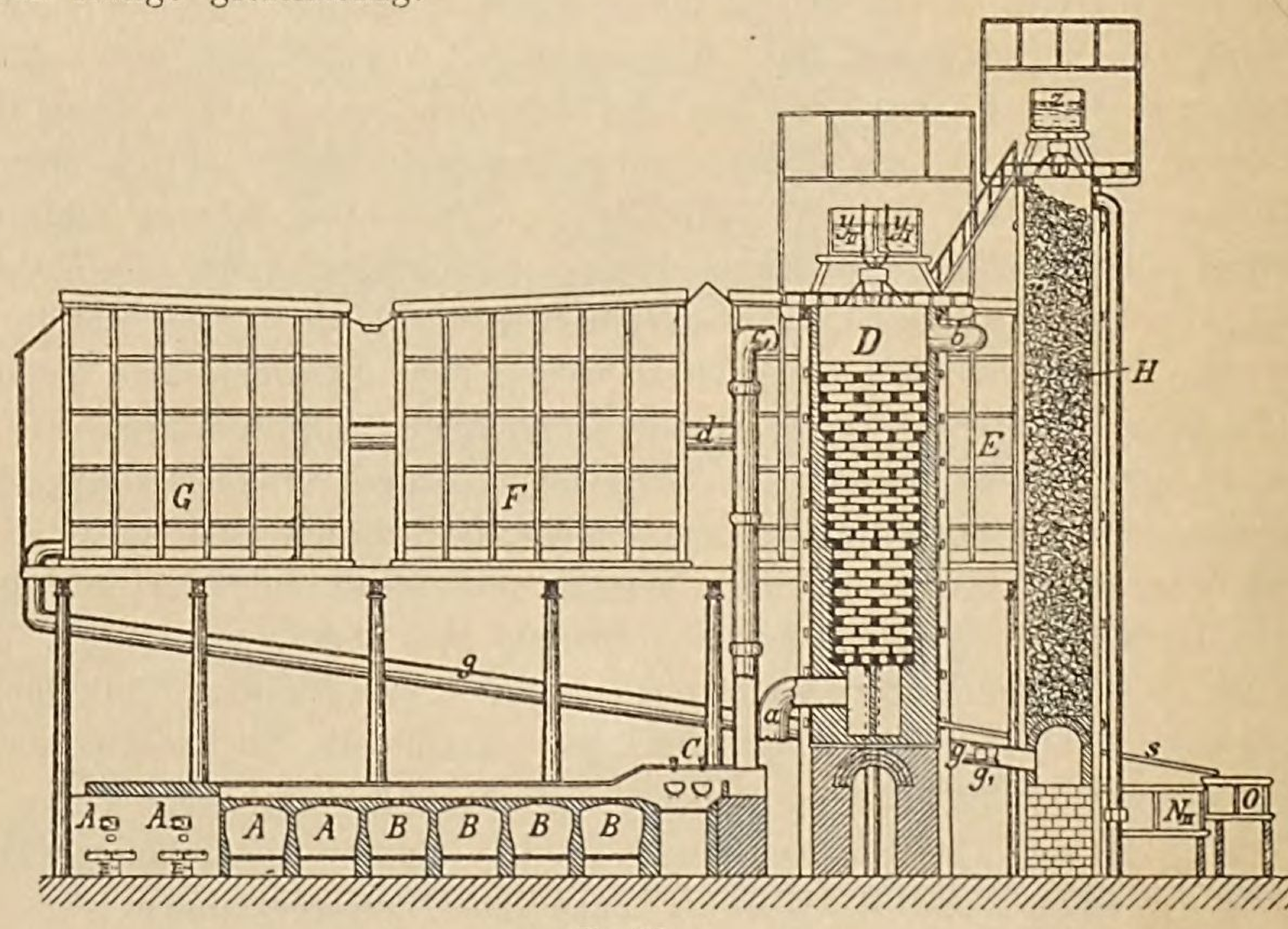


Fig. 17.

Fig. 17 und 18 (nach Lunge) stellen eine Schwefelsäurefabrik im Grundrifs und Schnitt dar. A und B sind die Röstöfen, etwas anders konstruiert als S. 49, C der Salpeterofen mit 2 Schalen für Salpeter und Schwefelsäure, D der Gloverturm, EFG die Bleikammern, H der Gay-Lussac und JK Dampfkessel; die Röstgase treten nach der Zeichnung zum Teil durch aT in den Glover, zum Teil durch den Salpeterofen und das senkrechte Rohr c_1 in die Bleikammer E. Zweckmäfsiger ist es, alle Röstgase erst in den Salpeterofen und dann in den

Gloverturm zu leiten. Der Gloverturm ist ein auf starkem Steinfundament erbauter viereckiger oder runder Turm, von 2—3 m Durchmesser und 10 m Höhe, aus säurefesten Steinen, mit 6 mm starkem Bleimantel aufsen, innen mit

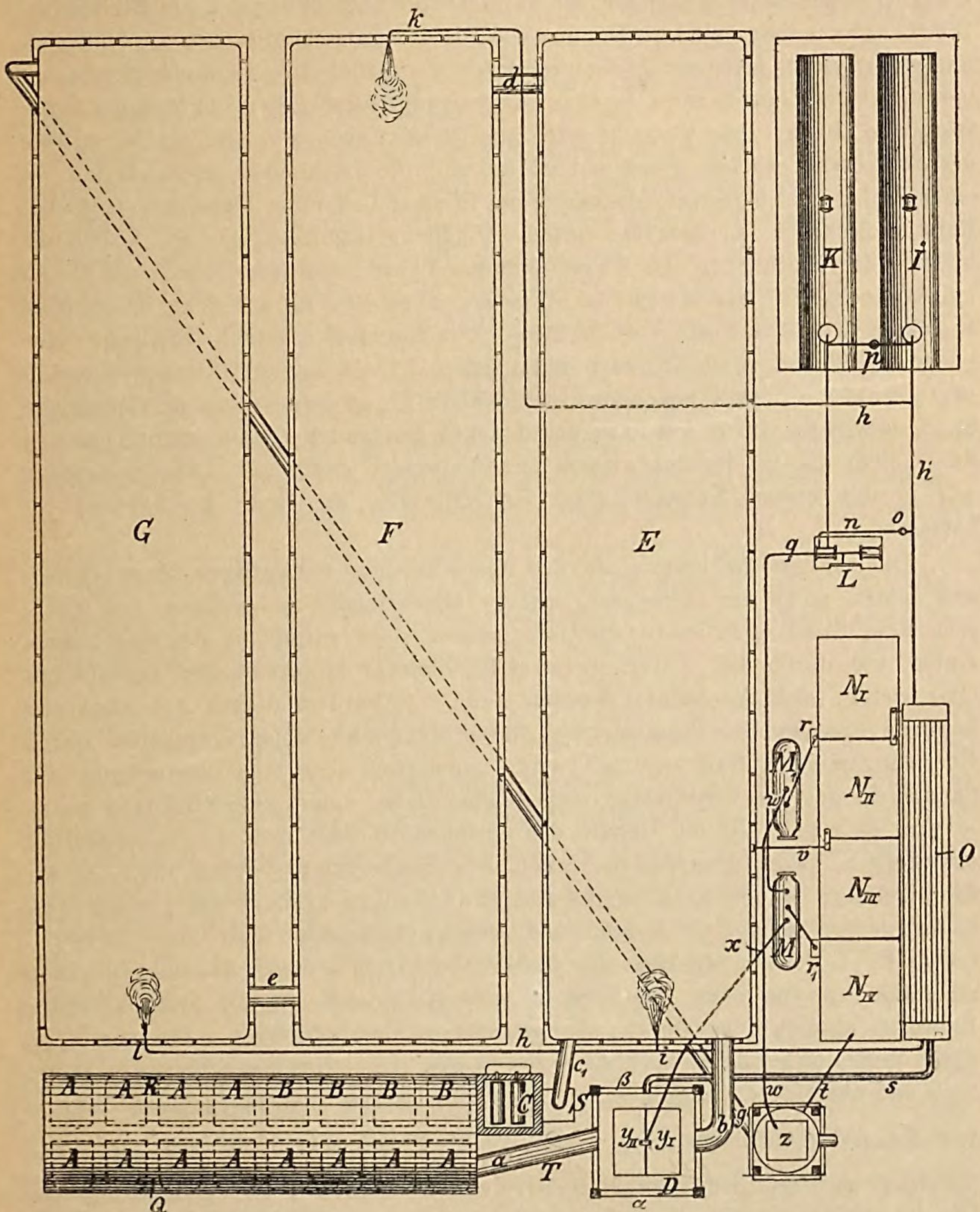


Fig. 18.

säurefesten Steinen gitterförmig angefüllt. Oben fliefsen aus Behältern y_I u. y_{II} Nitrose und Kammersäure, durch ein Segnersches Wasserrad verteilt, aus vielen Öffnungen über die Füllung des Turmes herab. Die Röstgase strömen von unten der Säure entgegen, dieselbe denitrierend und konzentrierend, bis zu 60—62° Bé; eine weitere Konzentration verträgt das Material des Turmes nicht.

Die Gloversäure fliefst durch s und den Röhrenkühler O zu den Behältern N_I oder N_{II}, und kann, soweit nötig, durch den gufseisernen Druckkessel M_I auf den Gay-Lussacturm gehoben werden; das Empordrücken der konzentrierten Säure geschieht mit verdichteter Luft (Pumpe L) in Bleirohren. Die Bleikammern sind grofse, nur von Blei umschlossene Räume von 2000 cbm und mehr Inhalt, meist zwei oder drei durch weite Bleirohre zu einem „Systeme" verbunden, im Ganzen etwa $^1/_2$ cbm Kammerraum für 1 kg, in 24 Stunden abzuröstenden, Pyrit. Die Kammer wird aus Bleiplatten von 3 mm Stärke mittels des Wasserstoffgebläses zusammengelötet und die Decke mit Seitenwänden, an einem Holzgerüst befestigt, glockenförmig in einer Bodenplatte mit umgebogenem Rand aufgehängt, so dafs die unten befindliche Kammersäure den Verschlufs bildet. Zur Einführung des Wasserdampfes dienen zahlreiche, durch die Decke mündende Rohre; die Menge des Wassers, etwa $2^1/_2$ kg auf 1 kg S, wird so bemessen, dafs eine Säure von 50° Bé (55° in England) entsteht; stärkere Säure greift das Blei zu rasch an, auch bildet sich bei Wassermangel Nitrosylschwefelsäure, welche, in der Kammersäure gelöst bleibend, grofsen Verlust an Salpetriger Säure bewirken würde. Aufsen angebrachte Aräometer zeigen ununterbrochen den Gehalt der an der Innenwand herabfliefsenden Säure an. Die Temperatur soll in der ersten Kammer etwa 70° (80—60°), am Ende des Systems 40° betragen.

Die anfangs farblosen Gase mit überschüssiger Schwefliger Säure färben sich später mehr und mehr rot, infolge abnehmender Schwefliger und überschüssiger Salpetriger Säure, die Gase müssen stark rotgelb in den Gay-Lussac treten, was durch die „Laterne" (zwei im Bleirohr hintereinander angebrachte Glasfenster) leicht beobachtet werden kann. Aufserdem dienen zur Kontrolle laufende Analysen der Kammergase, deren Gehalt an Salpetriger Säure durch Übermangansaures Kali ermittelt wird, namentlich aber eine Bestimmung des Sauerstoffs der den Gay-Lussac verlassenden Gase; damit kein Stickoxyd bezw. -oxydul entweicht, ist ein Gehalt der abziehenden Gase von 4—7% Sauerstoff erforderlich. Eine Hauptschwierigkeit des Bleikammerbetriebes liegt in der Zugregelung; bei geringen Temperaturschwankungen erleiden die grofsen Gasmassen schon erhebliche Volum- und Druckänderungen. Der Gay-Lussacturm H, in welchen die Gase aus der letzten Kammer durch das Rohr g unten eintreten, um von oben zur Esse zu entweichen, ist ein mit Koks gefüllter Bleiturm, ähnlich dem Glover, aber weniger widerstandsfähig. Die von oben durch Verteiler herabrieselnde Säure von 60—62° Bé (schwächere Säure absorbiert schlecht) absorbiert die Salpetrige Säure und Untersalpetersäure unter Bildung von Nitrosylschwefelsaure, $SO_2 <^{OH}_{O-NO}$; Stickoxyd wird nicht absorbiert. Die „Nitrose" gelangt in den Behälter N_{IV}, von wo sie durch Druckkessel auf den Glover gehoben wird. Wenn aus dem Gay-Lussac die Gase noch gelb entweichen, ist ein zweiter Turm erforderlich.

Neuere Untersuchungen haben gelehrt, dafs die anfangs lebhafte Reaction zwischen Schwefliger und Salpetriger Säure in der zweiten Hälfte der ersten Kammer fast ganz zum Stillstand kommt, um vorn in der nächsten Kammer wieder aufzuleben u. s. f. Offenbar müssen die entstandenen Schwefelsäure-

nebel erst niedergeschlagen und die Gase beim Passieren des Verbindungsrohres wieder innig durchgemischt werden. Danach ist eine Teilung der jetzt meist grofsen Kammern, namentlich der letzten, in mehrere kleinere, und das Einschalten von Blei- oder Glasflächen zur Beschleunigung der Verdichtung vorteilhaft, soweit die Mehrkosten der Anlage dem nicht entgegenstehen. Auch ist sehr zu wünschen, dafs es gelingen möge, die heutigen umfangreichen Kammern durch gedrängtere Anlagen zu ersetzen.

Die Verluste an Salpeter entstehen hauptsächlich durch zu weit gehende Reduktion der Salpetrigen Säure bis zum Stickoxydul, bezw. Stickstoff und Ammoniak, und der Verlust ist erfahrungsmäfsig am gröfsten bei Überschufs an Schwefliger Säure (zu heller Färbung der Kammergase trotz reichlichem Sauerstoff). Andere Verluste werden bewirkt durch Entweichen von Stickoxyd infolge von Sauerstoffmangel und zu grofser Verdünnung der Gase, durch Entweichen von Salpetriger Säure infolge des ungenügend absorbierenden Gay-Lussac, durch Verlust von Nitrose mit der Kammersäure infolge von Wassermangel und durch Reduktion der Nitrose durch die Koks des Gay-Lussac-Turmes.

Ein Verlust von Schwefliger Säure findet fast gar nicht statt; die Ausbeute an Schwefelsäure (von 100 %) aus Pyriten beträgt 270—280 Teile von 100 verbranntem Schwefel; aus Rohschwefel 295 bis selbst 300 Teile; die Rechnung verlangt 306,25 Teile, mithin ist in dieser Beziehung der Kammerprozefs ein sehr vollkommener.

3. Reinigung und Konzentration der Kammersäure.

Reinigung. Die Kammersäure von 50—55° Bé, 63—70 % SO_4H_2 entsprechend, enthält an schädlichen Verunreinigungen namentlich Arsenige und Salpetrige Säure. Ganz arsenfreie Säure wird am besten aus Schwefel gewonnen; die Säure aus Pyrit wird im Grofsen in einzelnen Fabriken gereinigt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die nicht oder wenig verdünnte Kammersäure; der gröfste Teil der Arsenigen Säure läfst sich durch Flugstaubkammern zurückhalten. Die Oxyde des Stickstoffs werden entfernt durch die Schweflige Säure im Gloverturme; vollständig, und im Grofsbetrieb üblich, durch Eindampfen mit etwas Ammonsulfat; das Ammoniak zersetzt sich mit den Oxyden des Stickstoffs unter Stickgasentwickelung. Eine vollständige Reinigung gelingt nur durch anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoff in die auf mindestens 20° Bé verdünnte Säure; eine Destillation über Kaliumbichromat etc. ist zu teuer.

Die Konzentration der Kammersäure bis 60—62° Bé geschieht jetzt meistens im Gloverturme, wobei allerdings eine mit Eisen verunreinigte und stark gebräunte Säure erhalten wird, die sich zum weiteren Eindampfen in Platingefäfsen — wegen der sich abscheidenden Eisensalze — nicht eignet, aber für Leblanc-Soda etc. brauchbar ist. Sonst

dampft man in Bleipfannen ein, welche durch die Abhitze der Röstöfen oder der Platinretorte oder direkt durch Ober- oder Unterfeuerung, auch durch Dampfschlangen aus Blei geheizt werden. Die letzte Konzentration von 62—66° Bé geschieht in der Regel in Platinretorten (die vereinigten Werke St. Gobain besitzen 26 Platinblasen).

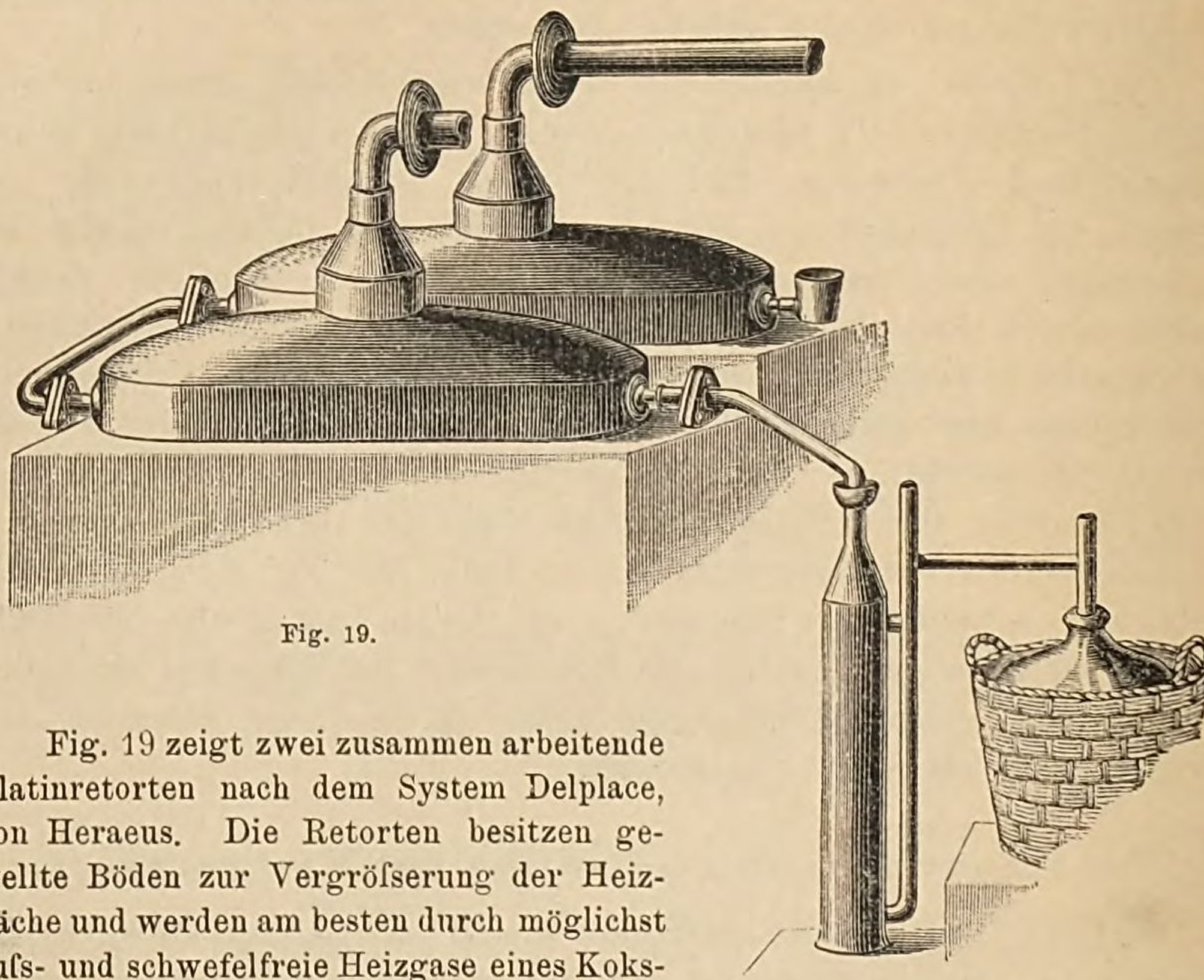


Fig. 19.

Fig. 19 zeigt zwei zusammen arbeitende Platinretorten nach dem System Delplace, von Heraeus. Die Retorten besitzen gewellte Böden zur Vergröfserung der Heizfläche und werden am besten durch möglichst rufs- und schwefelfreie Heizgase eines Koksgenerators geheizt. Die in Bleipfannen auf 60° Bé konzentrierte Säure fliefst in dünner Schicht ununterbrochen durch die beiden terrassenförmig aufgestellten Retorten, die zweite als 66 grädige Säure verlassend, und weiter durch einen Platinkühler in den vorgelegten Glasballon. Durch den Retortenhelm destilliert eine verdünnte (chemisch reine) Säure ab. Der abgebildete Doppelkessel von 55 kg Platingewicht liefert in 24 Stunden 10 000 kg Säure von 93% Hydrat.

Heifse konzentrierte Schwefelsäure greift das Platin merklich an; je 100 kg 94 prozentige Säure lösten z. B. 0,28 g Pt. (bei Gegenwart von Stickstoffsäuren, 0,12 g ohne diese), eine Säure von 96—98%, wie sie jetzt viel hergestellt wird, noch sehr viel mehr. Die Platinschmelze Heraeus in Hanau überzieht deshalb die Retorten, z. B. die oben abgebildeten, innen mit einer fest haftenden Schicht Gold, welches siebenmal weniger als Platin gelöst wird. Das Gold wird auf eine über den Schmelzpunkt des Goldes erhitzte Platinplatte ausgegossen, dann werden die an der Berührungsstelle legierten Metalle zusammen ausgewalzt. Diese Apparate haben sich bereits bewährt.

Um Platin zu sparen, dessen Preis von 600 Mk. (1870) auf fast 2000 Mk. (1890) und 1250 Mk. (1892) das Kilo gestiegen ist, verbindet man häufig nach

Faure und Kessler mit einer Platinretorte mehrere Platinschalen, in deren Rand in Wasserverschlufs Bleihauben hängen, die Hauben sind doppelwandig und werden mit Wasser gekühlt. In den Schalen wird die verdünntere Säure, in der Retorte zuletzt die konzentrierteste eingedampft. Oder man dampft in Platinschalen bis 65^0 Bé ein, dann in gufseisernen Kesseln bis $95^0/_0$ und darüber. Negrier dampft in terrassenförmig aufgestellten Porzellanschalen in ununterbrochenem Betriebe ab. In England dienen schon länger zum Konzentrieren 1 m hohe Glasretorten, welche bei Tage betrieben werden und nach dem Abkühlen über Nacht Morgens entleert und frisch gefüllt werden; das öftere Springen ist sehr lästig.

Sehr interessant ist die Gewinnung des reinen Schwefelsäure-Monohydrats, SO_4H_2, durch Krystallisation nach Lunge (Griefsheim, Quéville). Die 97—98 prozentige Säure (verdünntere krystallisiert nicht) wird mittels Kältemaschine in den sonst für Eis benutzten Eisenblechcylindern auf einige Grade unter 0^0 abgekühlt, wobei das *reine Hydrat* in weifsen Prismen auskrystallisiert. Diese werden in mit Blei ausgekleideten Zentrifugen ausgeschleudert, dann in geschlossenen Gefäfsen geschmolzen (Schmelzp. $+ 10{,}5^0$) und kommen als Flüssigkeit mit $99{,}5\,^0/_0$ SO_4H_2 in den Handel. Das Hydrat beginnt schon bei 40^0 zu rauchen, SO_3 abgebend, und geht beim Kochen in die bei 338^0 siedende Säure von $98{,}5\,^0/_0$ SO_4H_2 über.

Der *Versand* der über 60^0 starken Schwefelsäure geschieht in gufs- oder schmiedeeisernen, mehrere Tonnen fassenden Cylindern, auf Eisenbahnwagen montiert; Säure von weniger als $60^0/_0$ wird in Bleicylindern, kleinere Mengen werden in Glasballons von etwa 70 l Inhalt versandt.

4. *Schwefelsäureanhydrid und Rauchende Schwefelsäure.*

Die ältest bekannte Schwefelsäure überhaupt wurde durch Glühen von leicht zersetzbaren Sulfaten erzeugt, namentlich Eisensulfaten, auch Thonerdesulfat, wobei Schwefelsäureanhydrid, event. nebenbei Schweflige Säure, erhalten wird:

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3\,SO_3,$$
$$2\,FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2.$$

Ist etwas Wasser zugegen, so entsteht die flüssige *Rauchende* oder „*Nordhäuser*“ *Schwefelsäure*, d i. eine Lösung von Anhydrid in Monohydrat, oder richtiger von *Pyroschwefelsäure* in Monohydrat.

Die *Pyroschwefelsäure* $\begin{matrix} SO_2 - OH \\ > O \\ SO_2 - OH \end{matrix}$ $(= SO_4H_2 + SO_3)$ ist fest und kommt auch rein in den Handel. Mehr und mehr Bedeutung gewinnt in der Grofsindustrie das reine feste *Anhydrid*, SO_3.

Rauchende Schwefelsäure wird auf den grofsen Werken von Starck in Böhmen (früher auch viel im Harz) aus $10—30^0/_0$ Pyrit enthaltenden, Alaun- oder Vitriolschiefern gewonnen. Dieser bei Pilsen

vorkommende Schiefer oxydiert sich beim Liegen auf Halden zu Ferro-, Ferri- und etwas Thonerdesulfat und wird nach 3 Jahren ausgelaugt, die Lauge wird eingedampft, der erhaltene „Vitriolstein“ kalziniert und in den Oleumhütten aus cylindrischen Thonröhren (90 cm lang, 8 cm weit) in Galeerenöfen destilliert. Die Vorlage wird mit wenig gewöhnlicher Schwefelsäure beschickt und mehrere Chargen hineindestilliert. Es soll nur wenig Schweflige Säure fortgehen, so lange sich diese entwickelt, ist eine Kondensation des Schwefelsäureanhydrits unmöglich. Der Rückstand, „Caput mortuum“, dient als Anstrichfarbe als Eisenrot, Englischrot; hier als Nebenprodukt.

In anderen Fabriken, namentlich in England, auch bei Meyer & Riemann in Linden bei Hannover, wird ein wertvolles Eisenrot als Hauptprodukt hergestellt, durch Glühen von Eisensulfaten, welche aus Pyritabbränden stammen, in Muffelöfen; das dabei entweichende Anhydrid zu kondensieren, ist kaum möglich.

Von anderen Sulfaten ist Natriumpyrosulfat $\begin{matrix} SO_2 - ONa \\ > O \\ SO_2 - ONa \end{matrix}$ zur Gewinnung von Anhydrid geeignet, welches durch versichtiges Erhitzen von Natumbisulfat gewonnen, beim Glühen in gewöhnliches Sulfat und Schwefelsäurehydrid zerfällt; ersteres kann immer wieder benutzt werden.

Darstellung von Anhydrid nach Cl. Winkler (1875). Schweflige Säure und Sauerstoff vereinigen sich in Berührung mit mäfsig erhitztem Platin zu Anhydrid, bei Anwendung der richtigen Mengen vollständig. Winkler zersetzt Schwefelsäurehydrat durch Auftropfenlassen auf glühende Chamottesteine, verdichtet und absorbiert das Wasser und leitet die Gase über erhitzten Platinasbest, d. h. Asbest, der mit dünner Schicht von Platin überzogen ist. Das Anhydrid wird für sich allein oder in konzentrierter Schwefelsäure verdichtet. Der Platinasbest wird nach längerem Gebrauch unwirksam; andere Stoffe, z. B. Eisenoxyd, Chromoxyd, Kupferoxyd wirken im selben Sinne als Kontaktsubstanzen wie Platin, aber weit schwächer.

Da kein Apparat der auftropfenden Schwefelsäure bei Glühhitze genügenden Widerstand leistet, stellt man das Anhydrid im Grofsen jetzt aus Pyrit-Röstgasen mittelst Platinasbest her, so in Freiberg, Stolberg, Ludwigshafen, und leitet die nicht zu Anhydrid vereinigten Gase in die Bleikammern. Reines Anhydrid (98 %) kommt in verlötheten Eisenblechkisten von 1 Ctr. Inhalt in den Handel.

Anwendung der Schwefelsäure.

Kammersäure von 50—55° Bé dient für Kunstdünger und Thonerdesulfat; die Säure von 60° Bé für Leblancsoda, Sulfat und Pottasche. Diese Produkte beanspruchen weitaus die gröfste Menge Säure. 66grädige

Säure und Anhydrid werden in der Farbenindustrie, zur Herstellung von Nitroverbindung und Salpetersäureestern, Nitrobenzol, Pikrinsäure, Nitroglycerin und Schiefsbaumwolle, zur Verstärkung der Salpetersäure benutzt; ferner für Sulfosäuren, namentlich zur Gewinnung von Alizarin; zu letzterem Zweck sehr viel rauchende Säure, welche aus Anhydrid und Hydrat gemischt wird; ferner zum Lösen von Indigo; zur Reinigung von Erdöl, Paraffinölen, Fetten und Ölen, zur Verseifung der Fette etc.

Für manche Zwecke mufs die Schwefelsäure arsenfrei sein, z. B. für arsenfreie Salzsäure, für Stärkezucker und für zahlreiche offizinelle und feine chemische Präparate.

Gehalt an Schwefelsäure (Lunge und Isler).

Spez. Gew. bei 15°	Grade Baumé	Prozente SO_4H_2	Spez. Gew. bei 15°	Grade Baumé	Prozente SO_4H_2
1,000	0	0	1,520	49,4	61,59
1,010	1,4	1,57	1,540	50,6	63,43
1,020	2,7	3,03	1,560	51,8	65,08
1,030	4,1	4,49	1,580	53,0	66,71
1,040	5,4	5,96	1,600	54,1	68,51
1,050	6,7	7,37	1,620	55,2	70,32
1,060	8,0	8,77	1,640	56,3	71,99
1,070	9,4	10,19	1,660	57,4	73,64
1,080	10,6	11,60	1,680	58,4	75,42
1,090	11,9	12,99	1,700	59,5	77,17
1,100	13,0	14,35	1,710	60,0	78,04
1,120	15,4	17,01	1,720	60,4	78,92
1,140	17,7	19,61	1,730	60,9	79,80
1,160	19,8	22,19	1,740	61,4	80,68
1,180	22,0	24,76	1,750	61,8	81,56
1,200	24,0	27,32	1,760	62,3	82,44
1,220	26,0	29,84	1,770	62,8	83,32
1,240	27,9	32,38	1,780	63,2	84,50
1,260	29,7	34,57	1,790	63,7	85,70
1,280	31,5	36.87	1,800	64,2	86,90
1,300	33,3	39,19	1,810	64,6	88,30
1,320	35,0	41,50	1,820	65,0	90,05
1,340	36,6	43,74	1,830	65,4	92,10
1,360	38,2	45,88	1,835	65,7	93,43
1.380	39,8	48,00	1,840	65,9	95,60
1,400	41,2	50,11	1,841	65,9	97,00
1,420	42,7	52,15	1,8415	—	97,70
1,440	44,1	54,07	1,841	—	98,20
1,460	45,4	55,97	1,840	—	99,20
1,480	46,8	57,83	1,839	—	99,70
1,500	48,1	59,70	1,8385	—	99,95

Kochsalz und Soda.

Von den Natronsalzen finden sehr ausgedehnte Verwendung das Kochsalz, die Soda und der Chilesalpeter, ersteres als Speisesalz und als Rohstoff für Soda; die Soda seit Alters für Glas und Seife und der Salpeter zum Düngen. Von geringerer Bedeutung sind Glaubersalz, Natriumsulfit und Hyposulfit, Wasserglas und Borax. Die Natur liefert fertig gebildet das Kochsalz (Steinsalz) und den Chilesalpeter, von denen der letztere nur wegen der darin gebundenen Säure, ersteres dagegen als Rohstoff sowohl für andere Natronsalze, wie für die Salzsäure in gröfster Menge gewonnen wird. Die Soda, welche früher aus der Asche von Seepflanzen gewonnen wurde, wird jetzt fast ausschliefslich künstlich dargestellt.

1. Kochsalz.

Das Kochsalz ist als Mineral, als Steinsalz sehr verbreitet, oft in grofsen Lagern, oft fast rein, meist durchsetzt von Gips, Thon etc.; in den verschiedensten Formationen, bei Wieliczka in den Karpathen, bei Liverpool, bei Cordona (Spanien), in den Alpen bei Salzburg, Berchtesgaden, Hall, Hallein, Ischl, Aussee; bei Stafsfurt und in der ganzen norddeutschen Tiefebene, hier in einer Mächtigkeit von 1000 Metern und darüber, oft zusammen mit Erdöl. Das ursprünglich in den Urgebirgen, z. B. im Feldspath enthaltene Natron wird gleichzeitig mit Chloriden ausgewaschen und gelangt durch die Flüsse als Kochsalz in die Seen und Meere, welche eine sich mehr und mehr konzentrierende Lösung leicht löslicher Salze, namentlich von Kochsalz und Chlormagnesium darstellen.

Es enthalten in 100 Gewichtsteilen:

	Atlant. Ocean	Nordsee	Ostsee	Mittel-Meer	Schwarzes Meer	Caspi-See	Totes Meer
Festes Salz	3,62	3,31	1,77	3,76[1]	1,77	0,63	22,30
Davon							
NaCl	2,796	2,583	1,499	2,94	1,405	0,367	8,151
$MgCl_2$	0,285	0,292	0,172	0,32	0,131	0,063	10,079
$MgSO_4$	0,192	0,218	0,088	0,248	0,147	0,124	—
$CaSO_4$	0,163	0,126	0,0023	0,136	0,011	0,049	0,100
KCl	0,141	0,069	—	0,051	0,019	0,008	1,019
$NaBr + MgBr_2$	0,0472	0,0093	—	0,056	0,0005	—	0,1896
$CaCl_2$	—	0,00066	—	—	—	—	2,538
Bituminöse Stoffe.	—	—	—	—	—	—	0,223

[1]) Zwischen Malta und Alexandrien etwas salzreicher als der Atlantische Ocean.

Das Tote Meer stellt eine gesättigte Salz-Mutterlauge dar, aus welcher bereits die gröfste Menge des Kochsalzes auskrystallisiert ist; ähnlich der Utahsee mit 33% Salzgehalt, welche in der heifsen Jahreszeit festes Salz abscheidet (Steppensalz). Das Rote Meer mit 4,2 % Salzgehalt, einer Tiefe von 240 m und einer Jahresverdunstung von $2^1/_2$ m würde in 100 Jahren ausgetrocknet sein, wenn die Strafse von Bab-el-Mandeb geschlossen würde, und ein Salzlager von 5 m Mächtigkeit hinterlassen.

Selbst die tiefsten Meere können beim Eintrocknen kein 1000 m mächtiges Lager, wie das bei Stafsfurt, hinterlassen; hier mufs während des Auskrystallisierens noch ein fortwährender jährlicher Wasserzuflufs durch eine seichte Meerenge stattgefunden haben, wie das noch heute bei der östlichen Bucht des Caspisees, Kara Boghaz, zu beobachten ist. In der That besitzt das Salzlager bei Stafsfurt, Fig. 20,[1]) zwischen 8—9 cm mächtigen Steinsalzschichten dünne Anhydritschnüre, wirkliche Jahresringe, welche während eines Zeitraums von 10000 Jahren ein all-

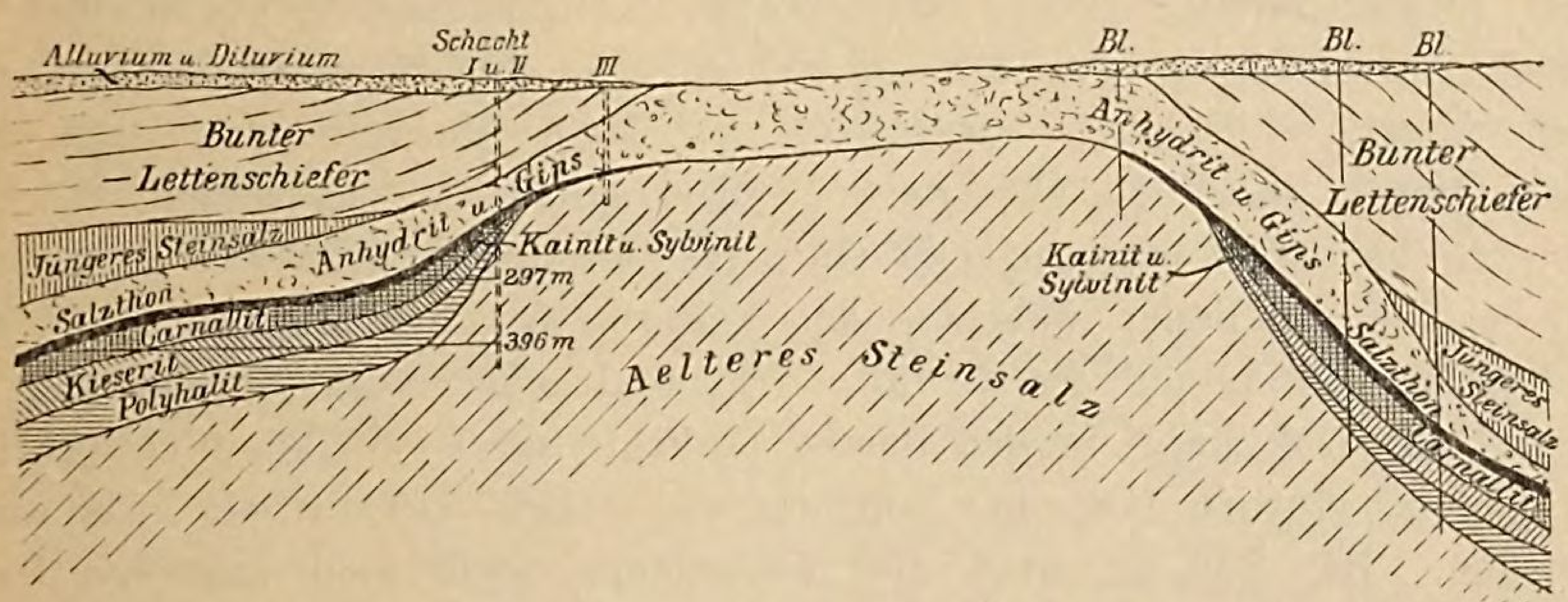


Fig. 20.

jährlich abwechselndes Auskrystallisieren von NaCl (im Sommer) und von SO_4Ca (während des stärkeren Wasserzuflusses) beweisen. Nach Schlufs der Meerenge fand dann weiteres Verdunsten zur Trockne statt; über dem Steinsalz und mit diesem vermischt schieden sich ab: Polyhalit ($2SO_4Ca + SO_4K_2 + SO_4Mg + 2H_2O$), dann Kieserit ($SO_4Mg + H_2O$) und endlich zu oberst Carnallit ($MgCl_2 + KCl + 6H_2O$), welcher letztere in einer 25—40 m mächtigen Schicht das Rohmaterial für die grofsartige Stafsfurter Kalisalzindustrie bildet. Das ganze Salzlager ist schliefslich bedeckt von einer schützenden Salzthonschicht, dann von Anhydrit und

[1]) Nach Precht.

Buntsandsteinschichten, und ist endlich in der Längsrichtung von SO nach NW mitten gehoben, so dafs die Schichten in Bernburg und Aschersleben noch ziemlich wagerecht liegen, nach NW zu aber immer steiler nach beiden Seiten abfallen.

Durch teilweise Auslaugung entstand später das Lager von jüngerem, reinerem Steinsalz, von beschränkter Ausdehnung, und vermutlich auch der Kainit ($MgCl_2 + SO_4K_2 + SO_4Mg + 6H_2O$) und Sylvinit (KCl mit Steinsalz). Die Gewinnung des Steinsalzes in Stafsfurt, Wieliczka und anderen Orten geschieht bergmännisch durch Sprengen mit Sprengpulver.

Meersalinen. In südlichen, salzarmen Ländern wird Kochsalz aus Meerwasser, durch Verdunstenlassen desselben durch Sonnenwärme (seltener unter gleichzeitiger Anwendung von Brennmaterial) gewonnen; so in Frankreich, Italien, Dalmatien, Spanien, den Vereinigten Staaten (Geddes, N. Y.) und an den Küsten des Mittelmeers. In den Meersalinen Giraud und Berre in Frankreich an der Rhonemündung z. B. sind in dem thonigen Strande Teiche gegraben, in welche im Frühjahr Meerwasser hineingepumpt wird, das während der heifsen Sommermonate langsam hindurchfliefst. Wenn das Wasser in „Echauffoirs" von 850 ha Fläche (Giraud) von 3,6° Bé auf 25° Bé, d. i. bis zur Sättigung, eingedunstet ist, wobei sich etwas Gips und Thon abscheiden, gelangt die Sole weiter in die „Salzbeete", „tables salantes", zusammen 250 ha, eine Reihe von Behältern, aus Thon fest gestampft, je 140 m lang und 30 cm tief, in denen während der weiteren Konzentration auf 27° Bé zunächst fast reines NaCl von 97 % und mehr auskrystallisiert. In guter Jahreszeit kann in den Beeten täglich eine 1 mm hohe Salzschicht, in Summa jährlich fast ohne Aufwand von Arbeit 50000 t Salz gewonnen werden. Bei 27° Bé wird die Mutterlauge abgelassen und das Salz unter freiem Himmel auf Haufen geschaufelt; der seltene Regen wäscht noch etwas fremde Salze, namentlich Magnesiumsalze heraus. Die Mutterlaugen von 27° Bé (64 l von 1 cbm Meerwasser) werden in anderen Beeten (40 ha) weiter eingeengt, wobei Salze von geringerer Reinheit ausfallen. Zuletzt, bei 32,5—35° Bé scheidet sich das sel mixte ab, welches wesentlich aus etwa 60 % Chlornatrium und 40 % Magnesiumsulfat bestehend, durch Lösen in Wasser und Abkühlen der Lösung durch künstliche Kälte auf Glaubersalz verarbeitet wird; die Mutterlaugen des „sel mixte" endlich geben Carnallit, aus welchem Chlorkalium gewonnen wird, beides ganz ähnlich wie in Stafsfurt (s. Kalisalze); doch ist durch die Stafsfurter Industrie die Kalisalzgewinnung aus den Meerwasser-Mutterlaugen wieder unterdrückt worden, während Glaubersalz noch hergestellt wird. — Seltener wird Meerwasser unter Zuhülfenahme von Brennmaterial eingedampft (Normandie, England), event. nach dem Anreichern desselben durch Auslaugen des mit Salzefflorescenz

bedeckten Ufersandes. Auch durch wiederholtes Ausfrierenlassen läſst sich Meerwasser konzentrieren.

Salzsolen. In Deutschland wird Speise- und Industriesalz viel — früher ausschlieſslich — aus Salzsolen gewonnen, welche an zahlreichen Orten aus Bohrlöchern aus der Tiefe heraufgepumpt werden. Diese Solen, welche durch Lösen von Steinsalz durch nach unten sickernde (Egestorfshall bei Hannover) oder künstlich hineingeleitete (Schönebeck) Tagewässer entstehen, sind oft gesättigt, z. B. besitzt Lüneburg eine 25grädige oder -lötige, d. h. prozentige, Reichenhall eine 23grädige Sole;[1]) in der Regel sind sie zu schwach, um gleich mit Brennstoff eingedampft zu werden. Sie werden, wenn schwächer als 16grädig, zunächst gradiert, d. h. durch ein- oder mehrmaliges Hinabtropfenlassen über die bekannten, freistehenden, dem Winde ausgesetzten Reisigwände von Schwarzdorn, fast bis zur Sättigung konzentriert, wobei gleichzeitig viele der verunreinigenden Salze der Solen, namentlich Gips und Carbonate, als „Dornenstein“ sich auf dem Reisig abscheiden. Nicht wenig Kochsalz wird dabei durch Wind fortgeführt, die Atmosphäre schwängernd (Luftkurorte mit Gradierwerken). Bei Frost wird nicht gradiert, weil dann Kochsalz sich mit Magnesiumsulfat zu Chlormagnesium und Glaubersalz umsetzen kann, unter Ausscheidung des letzteren. Statt durch Gradieren werden schwache Solen heute meistens billiger durch Auflösen von Steinsalz gesättigt. Die fast gesättigten Solen werden in Siedepfannen, flachen, viereckigen Pfannen aus Eisenblech zusammengenietet, von 1 m Tiefe und 10—20 m Seitenlänge, zur Krystallisation versotten.

Fig. 21—22 zeigen das Siedehaus der Königl. Saline Schönebeck.[2]) Die Pfanne liegt auf Zungen auf, welche die Feuerkanäle begrenzen. Geheizt wird mit Braunkohle auf zwei getrennten Treppenrostfeuerungen, von welchen die Heizgase unter der Pfanne mehreremal hin und zurückstreichen, um dann, ehe sie in die Esse entweichen, noch weiter die anschlieſsende Trockenpfanne zu wärmen, auf welcher das feuchte, feste Salz getrocknet wird.

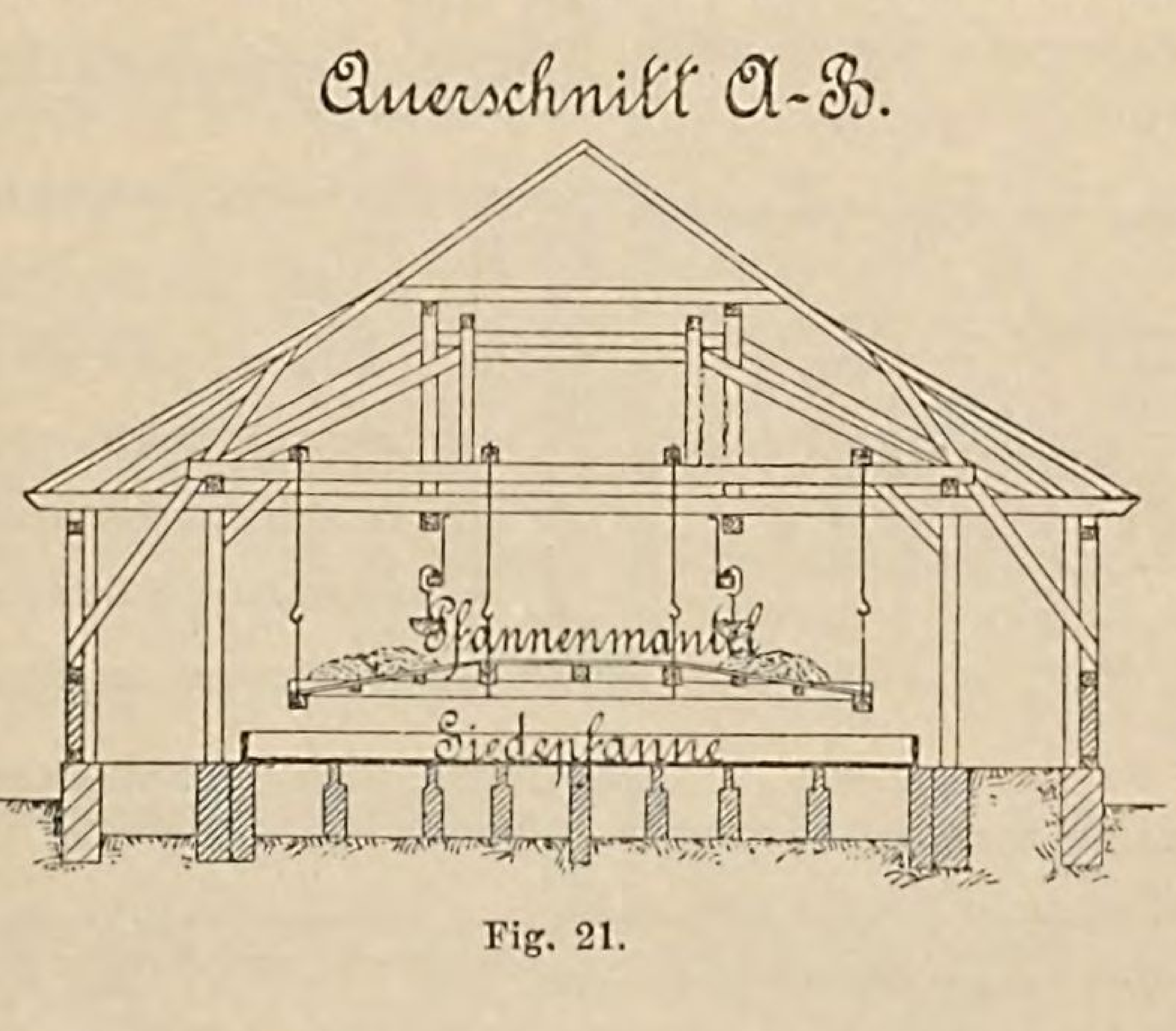


Fig. 21.

[1]) 100 Tl. gesättigte Kochsalzlösung enthalten bei 1—17° = 26,5% NaCl, bei 100° = 28,2%.

[2]) Nach Zeichnung des Herrn Salineninspektors Fischer in Schönebeck.

Das Eindampfen geschieht in zwei Abschnitten: das „Stören“ ist das Einkochen der Sole in der Störpfanne bis zur vollständigen Sättigung, welche sich an der Bildung einer Salzhaut zeigt. Hierbei wird unter Schäumen oft

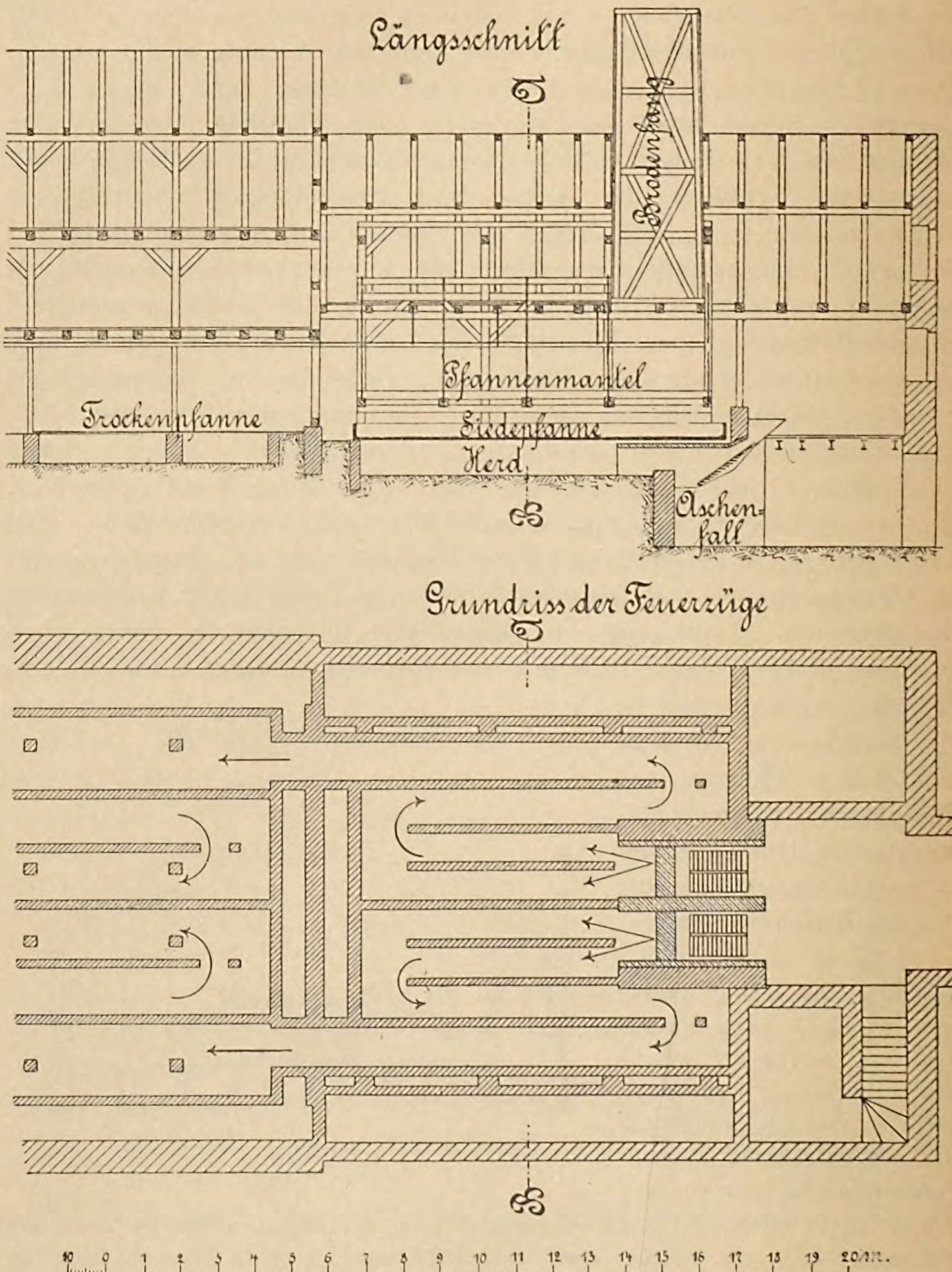


Fig. 22.

sehr viel Pfannenstein als harte, den Boden der Pfanne bedeckende Kruste abgeschieden, bestehend aus Gips, Glaubersalz und organischen Stoffen („Quell-

säure“, „Erdharze“) neben Kochsalz. Auch kleinere Mengen von gelöstem Eisen (CO_3Fe) scheiden sich hier als Hydroxyd aus; gröfsere Mengen werden vor dem Eindampfen durch Einblasen von Luft entfernt, wenn nicht gradiert war. Um das lästige Ansetzen des Pfannensteins zu verhindern, wendet man mit Erfolg zum Stören Rundpfannen mit Rührwerk an. — Die Sole wird nun in die eigentlichen Siedepfannen abgezogen und „gesoggt“, d. h. unter Herauskrücken oder -schaufeln des zu Boden fallenden Salzes weiter eingedampft. In dieser Periode fällt auch aus unreinen Solen reines oder fast reines Kochsalz aus. Dasselbe tropft auf dem geneigten Pfannenmantel, der „Traufbühne“ ab und wird durch Hängebahnen zur Trockenpfanne befördert.

Je nach der Temperatur des Eindampfens erhält man: Feinsalz (Siedhitze), Grobsalz (unter 60° C) oder Mittelsalz. Das Grobsalz wird vom Konsumenten am teuersten bezahlt, weil es wegen seines gröfseren Raumgewichtes irrtümlich für stärker salzend gehalten wird als Feinsalz. Die Korngröfse wird noch wesentlich beeinflufst durch die Mutterlaugensalze; Chlormagnesium verhindert die Bildung grofser Kochsalzkrystalle, während Chlormagnesium und schwefelsaures Natron zusammen sie nicht verhindern, weil sie sich in der Wärme zu Kochsalz und Bittersalz umsetzen. Die Mutterlaugen und der Pfannenstein müssen von Zeit zu Zeit entfernt werden; letzterer findet Verwendung als „Lecksalz“ für das Vieh.

Das Trocknen geschieht auf eisernen oder gemauerten, von unten geheizten Trockenpfannen, oder auch, zur besseren Vermeidung der Klumpenbildung, langsam auf Horden in Trockenstuben.

Feines Tafelsalz, welches seine Weifse und seinen Glanz behalten und frei von Klümpchen sein soll, wird in Zentrifugen geschleudert und in verzinnten Kupfercylindern, in welchen eine Flügelwelle rotiert, durch eingeblasene warme Luft nachgetrocknet (Mentzel).

Die Eindampfapparate von Piccard-Weibel, in welchen Sole, auf 120° unter Druck erhitzt, durch Verminderung des Drucks zum Krystallisieren gebracht wird unter Wiederbenutzung des Abdampfs, welcher durch Druckcylinder wieder in Dampf von höherem Druck umgewandelt wird, haben sich nicht eingeführt, weil sie zu kompliziert sind und zu häufiger Reparaturen bedürfen.

Wirtschaftliches und Statistisches. 100 kg Steinsalz kosten in Stafsfurt etwa 0,4 Mk., Siedesalz 2,5 Mk., dazu 12 Mk. Steuer für Speisesalz; der Handel verteuert letzteres auf 0,2 Mk. für 1 kg. Die Salzsteuer, welche Deutschland etwa 40 Mill. Mk. jährlich einträgt, hat nur das Speisesalz zu tragen, während das Salz für industrielle Zwecke, auch das Viehsalz, steuerfrei sind, wenn es denaturiert wird. Als Denaturierungsmittel dienen z. B. für Viehsalz: $^1/_4$—$^3/_8$ % Eisenoxyd und $^1/_4$ % Wermutkrautpulver; für Sodafabriken 2—5 % Glaubersalz oder 1—5 % SO_4H_2 u. s. w., verschiedene nach der Verwendung zu wählende Stoffe.

Deutschland erzeugte 1890/91: 623000 t Steinsalz (1887/88: 335000)

und 494 000 Siedesalz (1887/88: 538 000 t) in 14 Bergwerken (davon 7 staatlich), 63 Salinen (21 staatlich) und 14 Fabriken, welche Salz als Nebenprodukt gewannen.

Der Verbrauch betrug 1890/91 926 000 t:

davon 381 000 t besteuertes Speisesalz (7,7 kg auf den Kopf d. B.),
355 500 t für Soda und Glaubersalz,
105 700 t Viehsalz,
32 000 t in chemischen und Farbenfabriken,
18 000 t für Leder,
14 000 t für Metallwaren,
17 000 t für Seife, Kerzen, Glas, Thonwaren u. a. Zwecke.

Ausgeführt wurden (nach Abzug der Einfuhr): 170 000 t. Die gröfste Menge Salz erzeugt und verbraucht England; es erzeugte 1890 1,8 Mill. t, wovon 1/3 ausgeführt und 850 000 t für Soda verbraucht wurden; sein Verbrauch ist von 8,2 kg (1800) durch die Sodaindustrie auf 30 kg pro Kopf heute gestiegen.

Soda.

Seit Alters wird für Glas und Seife Alkali verwandt, „nitrum" der Alten, welches als Auswitterung an ägyptischen Seen gefunden wurde. Noch heute liefern die zwischen Nil und Libyscher Wüste gelegenen Sodaseen jährlich 10 000 t „Trona", wesentlich anderthalbfach kohlensaures Natron, $2Na_2O, 3CO_2, 4H_2O$, mit Kochsalz vermischt. Ähnliche sodahaltige Salzkrusten entstehen an und in vielen Seen Centralamerikas („Urao"), Kaliforniens, Ungarns (daraus die früher geschätzte Debrecziner Seife), Caspisee, am Araxes (Araxes-Soda) u. s. w. Die Quelle dieser natürlichen Soda sind vielleicht die Seepflanzen, welche Kochsalz aufnehmen, dessen Natron sie an organische Säuren binden, und bei der Verwesung das Carbonat liefern; auch durch Einwirkung von kohlensaurem Kalk auf Kochsalz kann Natriumcarbonat entstehen. Dieselben Seepflanzen, Seetange und Algen, geben beim Einäschern reichliche Mengen kohlensaures Natron mit mehr oder weniger Chlornatrium, schwefelsaurem Natron und Kalisalzen vermengt. Diese Seepflanzenasche war noch zu Anfang dieses Jahrhunderts die Haupt-Sodaquelle; die Barilla- (oder Alicante-) Soda an der spanischen Küste, aus der am Strande kultivierten Barilla gewonnen, eine gesinterte graue Masse mit 25—30% CO_3Na_2, war die beste und wurde massenweis nach Frankreich und England ausgeführt; nach Frankreich für 20—30 Mill. Frcs. jährlich, wo sie z. B. zur Herstellung der berühmten Marseiller Seife diente. Die Produktion in Spanien betrug noch 1834 12 000 t, 1864 nur 1262 t jährlich. In Südfrankreich wird Salicor-Soda aus *Salicorinia*

annua mit 15 % CO_3Na_2, und Blanquette mit 4—10 % gewonnen. Der „Kelp“ Schottlands und die „Varec“ der Normandie, die Asche von Tangen, dienen vorzugsweise zur Jodgewinnung. Unbedeutend ist auch die Gewinnung von Soda aus der Schlempekohle der Zuckerrüben (s. Kalisalze).

Gegen Ende des vorigen Jahrhunderts reichte die natürliche Soda und die in gröfseren Mengen aus Landpflanzen gewonnene natürliche Pottasche nicht mehr aus für den durch die Baumwollenindustrie riesig gesteigerten Verbrauch an Seife. Das Problem, Soda aus dem billigen Kochsalz künstlich herzustellen, löste L e b l a n c 1791, welcher unter unzähligen vorgeschlagenen Methoden die beste auffand, die im Prinzipe unverändert bis vor 25 Jahren, bis zur Einführung des Ammoniaksodaprozesses durch Solvay, allein die grofsen Massen Soda geliefert hat, welche die aufblühende chemische Grofsindustrie verlangte. Leblanc erlitt das Geschick vieler grofsen Erfinder; ohne genügende Unterstützung starb er 1806 im Armenhause.

Leblancs Verfahren bürgerte sich langsam zuerst in England ein, namentlich seit der Aufhebung der hohen Salzsteuer (bis 30 Lstr. die Tonne); durch M u s p r a t t seit 1824, welcher freilich anfangs seine Soda an die Seifensieder verschenken mufste, um sie einzuführen. Später bekam die englische Sodaindustrie durch die grofsen Fabriken am Tyne (Newcastle), in Lancashire (Liverpool) und in Schottland (Glasgow) eine Ausdehnung wie in keinem anderen Lande.

In Deutschland wurde die erste Sodafabrik durch Hermann in Schönebeck um 1840 angelegt, wo gleichzeitig die Abfallsalze (Kalisalze) der Schönebecker Saline nutzbar gemacht wurden. Aber erst seit einigen Jahren hat Deutschland durch die Ammoniaksoda eine Weltstellung auf dem Sodamarkt errungen.

Die Einführung der A m m o n i a k s o d a durch S o l v a y seit 1866, der „Solvaysoda“, bedeutet eine Epoche der chemischen Grofsindustrie. Die Leblancsoda bedarf der Schwefelsäure als Rohstoff, welche dadurch zu dem Hauptrohstoff für die ganze chemische Grofsindustrie geworden ist, sie erzeugt als Nebenprodukt die Salzsäure, immer noch fast die alleinige Quelle für Chlorkalk. Solvay dagegen bedarf der Schwefelsäure nicht, deren Preis dadurch wesentlich gefallen ist, er erzeugt keine Salzsäure und kein Chlor, da das Chlor des Kochsalzes erst in Chlorammonium, dann in Chlorcalcium übergeht, welches letztere als nicht verwertbar verloren gegeben wird. Zudem sind die Herstellungskosten der Ammoniaksoda niedriger als die der Leblancsoda; der Preis der Soda ist von 25 Mk. für 100 kg (1866) auf 20 Mk. (1878), auf 8 Mk. (1887) gefallen, wodurch eine ausgedehntere Verwendung derselben ermöglicht ist. Die Leblancsodaindustrie hält sich nur durch

ihre Salzsäure, bezw. ihren Chlorkalk, deren Preise, in dem Mafse als ihre Fabrikation eingeschränkt ist, gestiegen sind; die Salzsäure ist bei ihr Hauptprodukt geworden und die Soda ein kein Gewinn abwerfendes Nebenprodukt. In dem Mafse als es gelingt, aus Chlorcalcium oder aus dem Stafsfurter Chlormagnesium billig Salzsäure oder Chlor herzustellen, und dazu sind bereits vielversprechende Anfänge gemacht (s. S. 107), wird die Leblancsoda allmählich durch die Ammoniaksoda verdrängt. Auf dem Kontinente hat sich dieser Umschwung bereits z. T. vollzogen, in Deutschland, Frankreich, auch Österreich sind die meisten kleineren Leblancsodafabriken eingegangen oder in Chlorkalk-, Sulfat- (für Glas), Superphosphat- oder Pottaschefabriken umgewandelt worden.[1])

Indessen bestehen noch fast ungeschwächt die grofsen englischen Leblancsodafabriken und es werden dort erfolgreiche Anstrengungen gemacht, dieselben zu halten. Die Herstellungskosten der Leblancsoda sind bedeutend erniedrigt, die Rohstoffe namentlich Pyrite sind billiger geworden; die mechanischen Hülfsmittel sind durch Einführung der Revolver und mechanischen Sulfatöfen wesentlich verbessert; es wird z. T. ein reineres Produkt, ebenbürtig der Ammoniaksoda, erzielt und der Verlust an Salzsäure ist fast Null geworden. Endlich scheint noch ein seit Jahrzehnten vergeblich erstrebtes Ziel erreicht zu sein, nämlich die Wiedergewinnung des Schwefels aus den Rückständen, vielleicht auch des Kohlensauren Kalks (S. 88), so dafs dann die Leblancsodaindustrie einen vollkommenen Kreislauf ihrer Stoffe darstellte, in welchen — aufser kleinen Verlusten — nur Kochsalz und Kohle (zur Reduktion des Sulfats und zur Wärmeerzeugung) einzuführen sein würden. Ende 1890 haben sich die sämtlichen englischen Leblancsodafabriken zu einer grofsen Aktiengesellschaft „United Alkali Company“ mit 170 Mill. Mark Kapital zusammengeschlossen und dadurch eine nicht unerhebliche Besserung der Preise ihrer Erzeugnisse herbeigeführt.

Statistisches. England erzeugte in tons (nach Fletcher)

	Leblancsoda, calc. von 48 % Na_2O.	Krystall-soda	Ammoniak-soda	Bicarbonat	Ätznatron	Chlorkalk
1877	218000 t	170000 t	6000 t	12000 t	75000 t	106000 t
1880	266000 „	193000 „	19000 „	13500 „	106000 „	132000 „
1883	227000 „	189000 „	53000 „	13600 „	120000 „	142000 „
1886	166000 „	182000 „	85000 „	15000 „	154000 „	136000 „[2])

[1]) In Deutschland stellten April 1892 noch Leblancsoda her die Fabriken: Stolberg, Rheinau, Griefsheim, Mannheim, Hermannia, Silesia, Heinrichshall, Ludwigshafen; in Österreich namentlich Aufsig.

[2]) einschliefslich chlorsaures Kali; 1 ClO_3K = 5 Chlorkalk gerechnet; 1887: 7000 t chlorsaures Kali.

1890 wurden über 180000 t Ätznatron und 300000 t Soda und Bicarbonat nach Leblanc, 150000 t Chlorkalk, 5000 t chlorsaurer Kali und gegen 125000 t Solvaysoda (in einer Fabrik: Brunner, Mond & Co.) hergestellt.

Deutschlands Produktion an Soda betrug 1890 195000 t, wovon nur 30000 t nach dem Leblancverfahren; Deutschland führt jetzt Soda aus (28000 t), während es noch bis 1884 auf englische Einfuhr angewiesen war. Ebenso hat sich Frankreich durch seine Ammoniaksoda von England unabhängig gemacht. Von der Gesamtsoda wurden 1887 in Deutschland 75%, in Frankreich 60%, in Österreich-Ungarn 47%, in England 22% nach dem Ammoniakverfahren gewonnen.

Die Preisschwankungen der Erzeugnisse der Sodaindustrie ergeben sich aus nachstehenden graphischen Darstellungen, in 100 kg:

Nach Hasenclever.

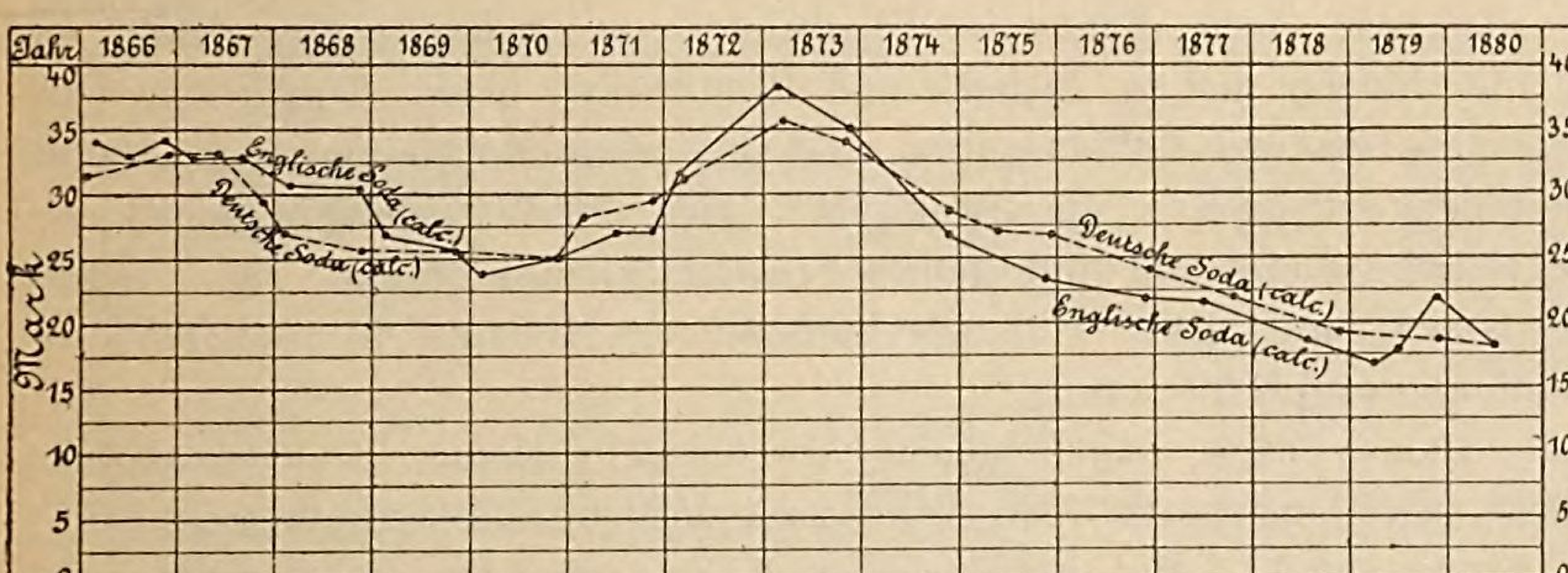


Fig. 23.

Nach Gehe & Co.

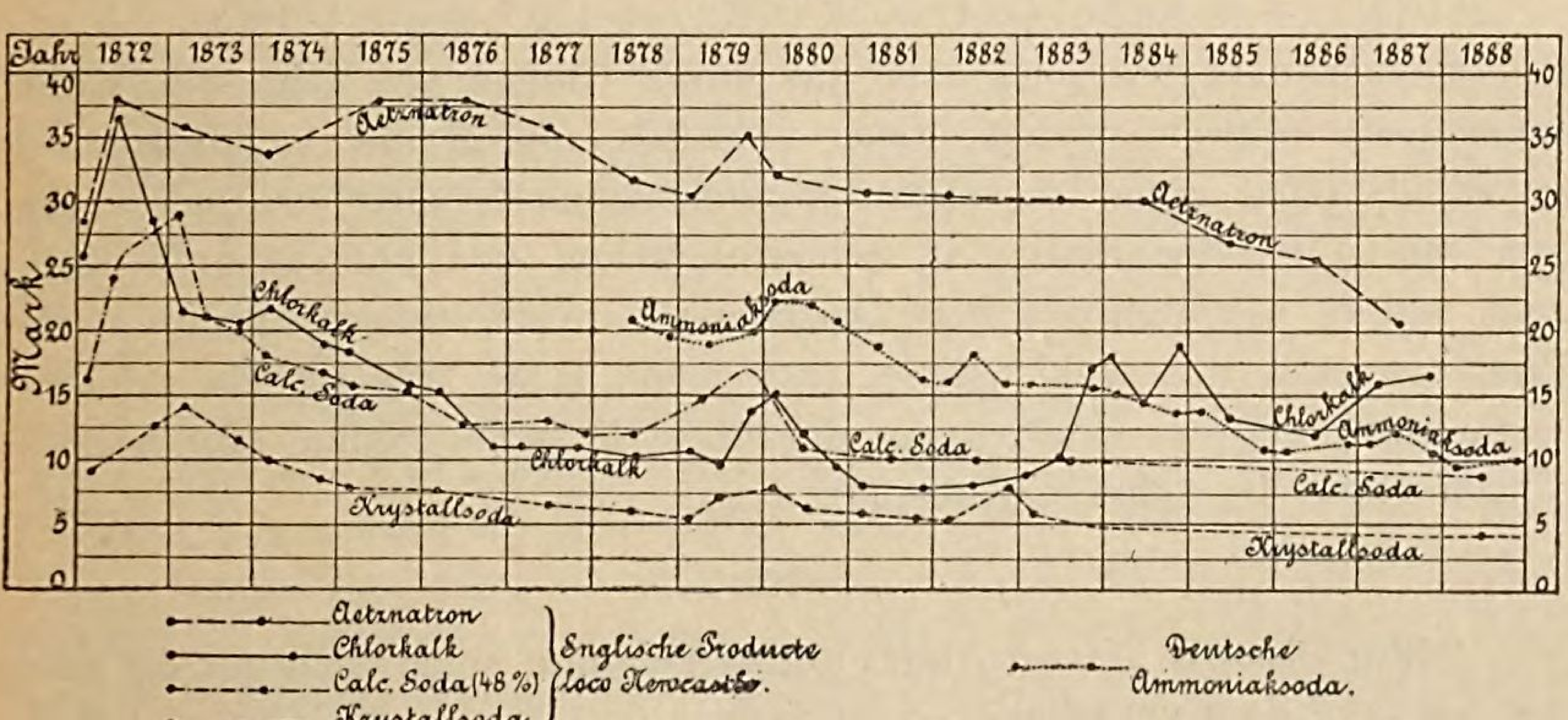


Fig. 24.

Seitdem sind die Preise wieder etwas gestiegen; im April 1892 notierten in London 100 kg: Soda calc. ungereinigt (48%) 10,5 Mk., raffiniert 12, 2Mk.; caust. Soda (70%) 21 Mk.; Chlorkalk 17 Mk. In Deutschland: Ammoniaksoda 13,5 Mk., Leblancsoda (90%) 15 Mk. (!), Ätznatron (125—128%) 27 Mk.

Leblanc-Soda.

Die Verwandlung von Kochsalz in kohlensaures Natron erfolgt nach Leblanc in zwei Vorgängen:

1. Bildung von Sulfat aus Kochsalz und Schwefelsäure unter Entwickelung von Salzsäure:

$$2NaCl + SO_4H_2 = SO_4Na_2 + 2HCl.$$

2. Schmelzen des Sulfats mit Kohle und kohlensaurem Kalk, wobei Sulfat durch Kohle in Schwefelnatrium und dieses durch den kohlensauren Kalk in kohlensaures Natron und Schwefelcalcium umgesetzt wird:

$$SO_4Na_2 + 2C = Na_2S + 2CO_2 \text{ (und CO)}$$
$$Na_2S + CO_3Ca = CO_3Na_2 + CaS.$$

Daneben soll die Schmelze Ätzkalk enthalten, zur Erleichterung des Auslaugens; dazu dient ein Überschufs von kohlensaurem Kalk und Kohle, welche sich in Ätzkalk und Kohlenoxyd bezw. Kohlensäure umsetzen. Die aus kohlensaurem Natron, Schwefelcalcium und Ätzkalk bestehende Schmelze, die „Rohsoda", wird durch Auslaugen mit Wasser in lösliche Soda und unlösliches Schwefelcalcium zerlegt; der Ätzkalk setzt sich mit einem Teil des kohlensauren Natrons in Ätznatron und kohlensauren Kalk um.

Dumas hatte angenommen, das Schwefelcalcium, welches sich aus dem zuerst erzeugten Gips bilde, sei löslich und deshalb sei die Anwendung von $1^1/_2$ Mol. kohlensaurem Kalk notwendig, welcher CaO gebe, um sich mit CaS zu einem, in Wasser unlöslichen Calciumoxydsulfid zu verbinden, nach der Gleichung:

$$2SO_4Na_2 + 3CO_3Ca + 9C = 2CO_3Na_2 + CaO, 2CaS + 10CO.$$

Es ist aber nachgewiesen, dafs das durch Glühen von Gips mit Kohle entstehende Schwefelcalcium, CaS, unlöslich, mithin die Annahme eines Oxysulfids nicht nötig ist. (Das Schwefelcalcium zersetzt sich sehr langsam mit einer Sodalösung in Schwefelnatrium und kohlensauren Kalk, ganz wie in der Rohsoda beim Auslaugen). Auch entsteht während des Hauptprozesses nur Kohlensäure, erst gegen Ende tritt infolge erhöhter Temperatur, durch Einwirkung der überschüssigen Kohle auf kohlensauren Kalk, brennbares Kohlenoxyd auf.

Sulfat.

Schwefelsaures Natron, kurz Sulfat genannt, findet sich nur selten in der Natur; dieses natürliche, sowie das aus dem Pfannensteine der Salinen und das aus Pflanzenaschen gewonnene Salz sind ohne Bedeutung; auch die in Stafsfurt aus Magnesiumsulfat hergestellten Mengen, sowie das aus Chilesalpeter und Schwefelsäure in den Salpetersäure- und Schwefelsäurefabriken gewonnene Bisulfat, erreichen bei weitem nicht die Menge des aus Kochsalz und Schwefelsäure gewonnenen Sulfats.

Am geeignetsten für die Sulfatfabrikation ist mäfsig grobes Siedesalz, auch zerkleinertes reines Steinsalz; Feinsalz ist zu dicht. Die Schwefelsäure soll von 60° Bé angewendet werden. Schwefelsäure und Kochsalz setzen sich zunächst in Bisulfat, dann bei Glühhitze zu Monosulfat um:

$$1)\ NaCl + SO_4H_2 = SO_4NaH + HCl$$

$$2)\ NaCl + SO_4NaH = SO_4Na_2 + HCl$$

Wenn das Bisulfat der Schwefelsäure- und Salpetersäurefabriken verwendet wird, so wird dies nur mit 1 Mol. NaCl nach Gleichung 2) umgesetzt.

Die Darstellung geschieht in Sulfatmuffelöfen; Kochsalz wird in einer nur mäfsig erwärmten flachen Schale von Gufseisen, seltener von Blei, mit Schwefelsäure übergossen, das Bisulfat dann in eine geschlossene Muffel hinübergekrückt und kalciniert.

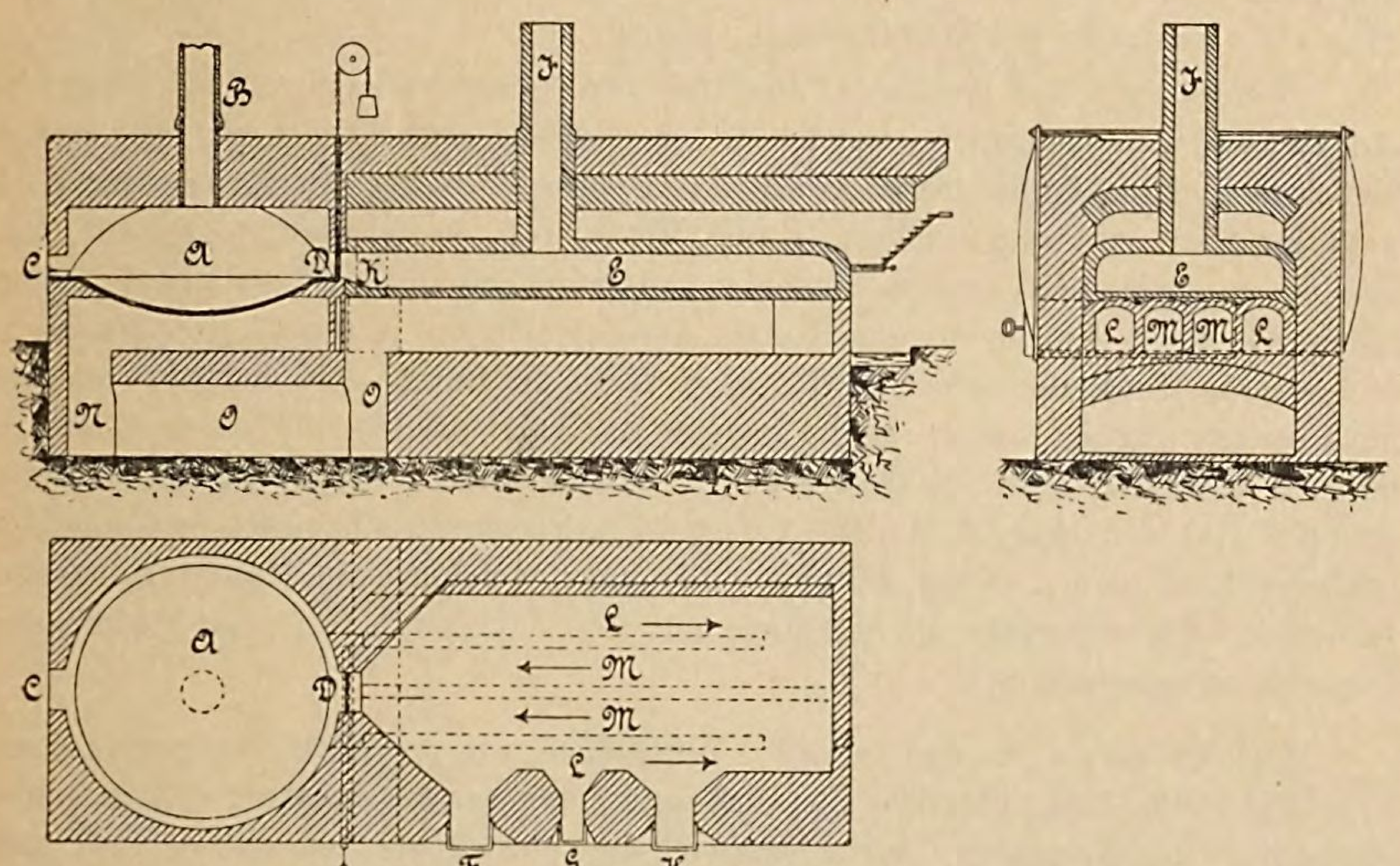


Fig. 25.

Fig. 25 (nach Lunge) stellt einen solchen Muffelofen dar. Die Gufseisenschale A von 3 m Durchmesser, aus bestem Material, weil sonst leicht springend, liegt mit dem Rand auf Mauerwerk, darüber bilden säurefeste Steine ein Gewölbe mit Abzugsrohr B aus gebranntem Thon, für die entweichende Salzsäure. Durch die Öffnung C wird Kochsalz und darauf durch ein Bleirohr die Schwefelsäure mitten auf das Kochsalz eingeführt. Wenn die Salzsäureentwickelung nachgelassen hat, wird nach Hebung des Schiebers D das Bisulfat (mit Monosulfat gemengt) in die Muffel E hinübergeschafft, von den Arbeitsthüren FGH aus verteilt und durch die, die Muffel umspülenden, Feuergase zum Glühen erhitzt. Die aus Chamotteplatten und -steinen gefügte Muffel mufs dünnwandig, aber gasdicht sein; die Salzsäure entweicht durch das Thon- oder Sandsteinrohr J nach aufsen, getrennt von der Leitung B. Die vom Treppenrost aus-

gehenden Feuergase ziehen über der Muffel nach vorn, dann durch die Füchse K abwärts, durch die Kanäle LL unter der Muffel zurück, durch MM wieder nach vorn, um endlich, ehe sie in den Rauchkanal N entweichen, noch die Pfanne schwach zu heizen; sie können auch durch O fortgeführt werden. Das frische Sulfat, welches in der Hitze meist gelb gefärbt ist, von beigemengtem Eisensulfat, wird aus den Arbeitsöffnungen in davorstehende verschliefsbare und ventilierte Eisenkästen herausgezogen, während in der Schale bereits frisches Kochsalz zersetzt wird. Früher waren statt der Muffelöfen auch offene Flammöfen in Gebrauch, die man jetzt verlassen hat, weil in diesen Salzsäure und Rauchgase gemischt entweichen und die erstere dann zu schwer zu verdichten ist. Auch hält man die Salzsäure der Schale (Pfanne), die „Pfannensäure", getrennt von derjenigen der Muffel („Muffelsäure"), weil erstere fast rein, letztere infolge der höheren Temperatur stark schwefelsäurehaltig ist. Statt der Eisenschale werden Bleipfannen angewandt, wenn z. B. für feines Spiegelglas ein eisenfreies Sulfat hergestellt werden soll.

Neuerdings sind auch, in England fast ausschliefslich, m e c h a n i s c h e S u l f a t ö f e n in Gebrauch, welche die Handarbeit entbehrlich und das lästige Erhitzen gleichmäfsiger machen. Mactears' Ofen z. B. ist ein rotierender horizontaler Herd mit einer Schale in der Mitte, von kreisförmigen Rinnen umgeben; das geschmolzene Bisulfat fliefst kontinuierlich aus der Schale nach aufsen, indem es durch Rührer in den Rinnen durchgearbeitet und nach dem Rande zu und zuletzt hinausbefördert wird. Der Herd ist durch eine Kuppel gasdicht nach aufsen abgeschlossen. Einen solchen Mactear-Ofen haben Vorster & Grüneberg in Kalk (bei Köln) im Betriebe und heizen ihn mit Gasfeuerung. Ähnlich sind die Öfen von Jones & Walsh (Aufsig a/E.), bestehend aus einem festliegenden Gufseisenherd von 3—4 m Durchmesser, über welchem ein Rührwerk kreist. In beiden Öfen entweicht die Salzsäure mit den das Sulfat von oben erhitzenden Feuergasen gemeinsam.

S u l f a t n a c h H a r g r e a v e s. Wesentlich anders stellt Hargreaves seit 1872 das Sulfat her, nämlich mit Umgehung der Schwefelsäurefabrikation und Ersparung des Salpeters, durch Einwirkung von Röstgasen (SO_2), Luft und Wasser auf Kochsalz.

Eine Anzahl grofser, gufseiserner Cylinder wird mit Kochsalz gefüllt, welches durch Anfeuchten und Trocknen in Klümpchen von bestimmter Gröfse gebracht sein mufs; die Cylinder werden durch umspülende Feuergase auf 500° erhitzt und die lufthaltigen Röstgase hineingeleitet. Das Einleiten geschieht so, dafs das frische Kochsalz mit den letzten, an Schwefliger Säure armen Gasen in Berührung kommt, das fast fertige Sulfat dagegen mit den frischen Röstgasen. Aus dem letzteren Cylinder entweicht nur lufthaltiges Salzsäuregas. Theoretisch genügt die bei der Reaktion frei werdende Wärme zur Fortführung des einmal eingeleiteten Prozesses; weil aber viel Wärme verloren geht, mufs fortwährend von aufsen neue zugeführt werden. Das Hargreaves-Verfahren hat sich in letzter Zeit in England ziemlich verbreitet.

Das Sulfat wird a n g e w a n d t zur gröfseren Hälfte für Soda; dafür soll es möglichst chlorfrei sein. Grofse Mengen dienen zur Herstellung

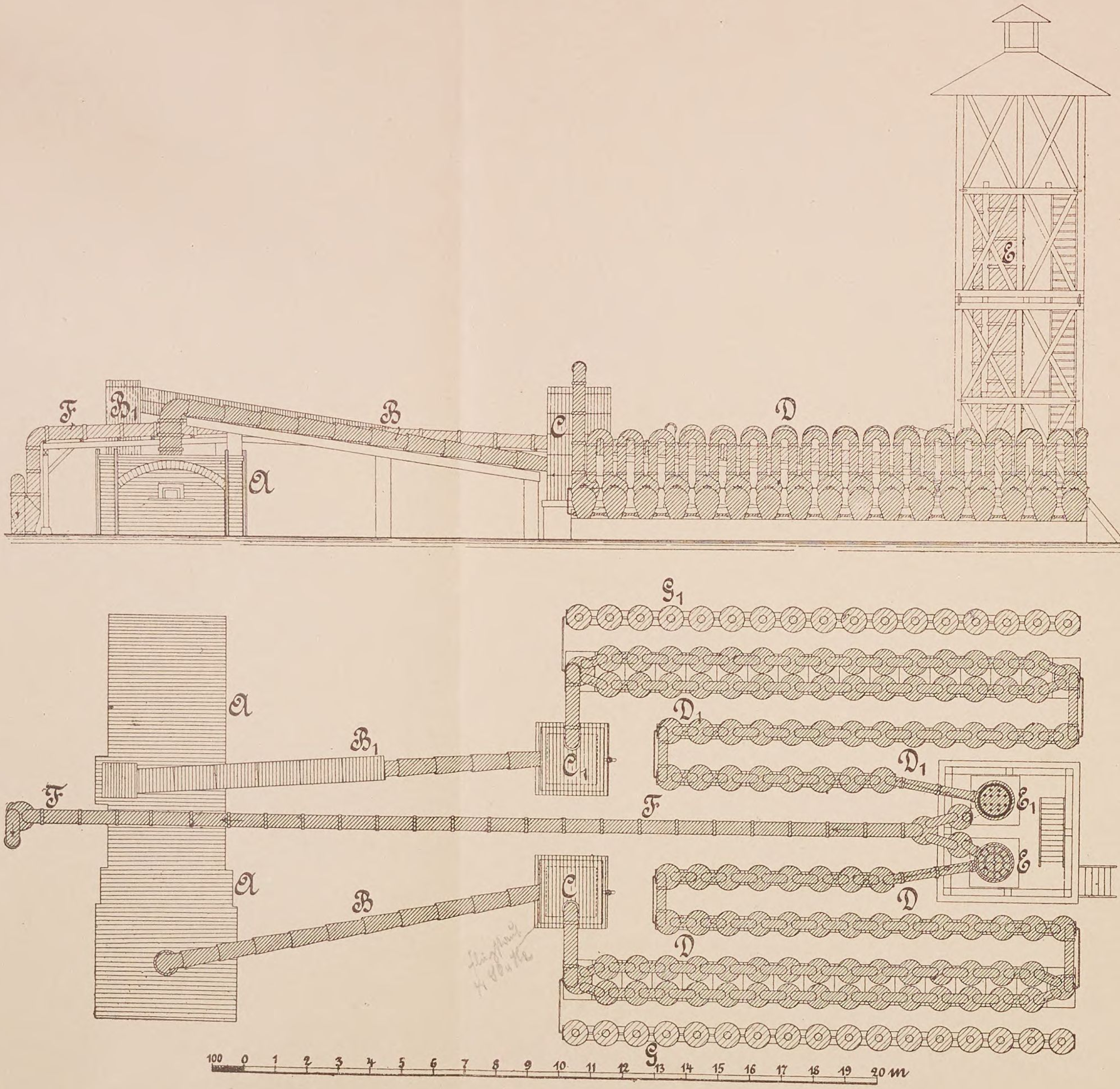


Fig. 26.

Tafel II zu Ost, Technische Chemie. 2. Aufl.

von Glas, auch von Ultramarin und für pharmazeutische Zwecke. Für letztere, sowie für feines Spiegelglas, wird es eisen- und arsenfrei gewonnen durch Umkrystallisieren aus Wasser bei 33° (unter Zusatz von etwas Kalk) als Glaubersalz $SO_4Na_2 + 10H_2O$. Setzt man dem im Krystallwasser geschmolzenen Glaubersalz NaCl oder SO_4Mg zu, so scheidet sich über 40° das Sulfat in wasserfreien Krystallen als Thénardit aus; wichtig für den Transport, da Glaubersalz 56 % Wasser enthält.

Salzsäure.

Das neben Sulfat freiwerdende Salzsäuregas entwich früher gröfstenteils unbenutzt in die Atmosphäre, die Umgebungen der Sodafabriken, trotz 150 m hoher Schornsteine, in Wolken hüllend und die Luft verpestend. In England machte diesem Zustande die Alkaliakte 1863 ein Ende, welche die Fabriken zwang, ihre Salzsäure bis höchstens 5 % zu verdichten. Dieser Zwang wurde sehr bald infolge des steigenden Bedarfs an Salzsäure gewinnbringend; doch ist die Kondensation der letzten Reste schwierig und nicht mehr lohnend, aber im Interesse der allgemeinen Hygieine erforderlich. (In England entweichen immer noch 2 % der Salzsäure durch den Schornstein.) Die Aufgabe ist heute, alle Salzsäure zu verdichten und möglichst konzentrierte wässerige Säure zu gewinnen, mindestens in der für die Chlorkalkgewinnung nötigen Stärke von 16—18° Bé (1,125 bis 1,143 sp. Gew.). Die Verdichtung geschieht durch Wasser, welches in einem System von Gefäfsen dem aus dem Sulfatofen austretenden Gasstrom ununterbrochen entgegenfliefst, so dafs das frische Gas mit fast gesättigter Säure, das an Salzsäure ärmste mit frischem Wasser in Berührung kommt.

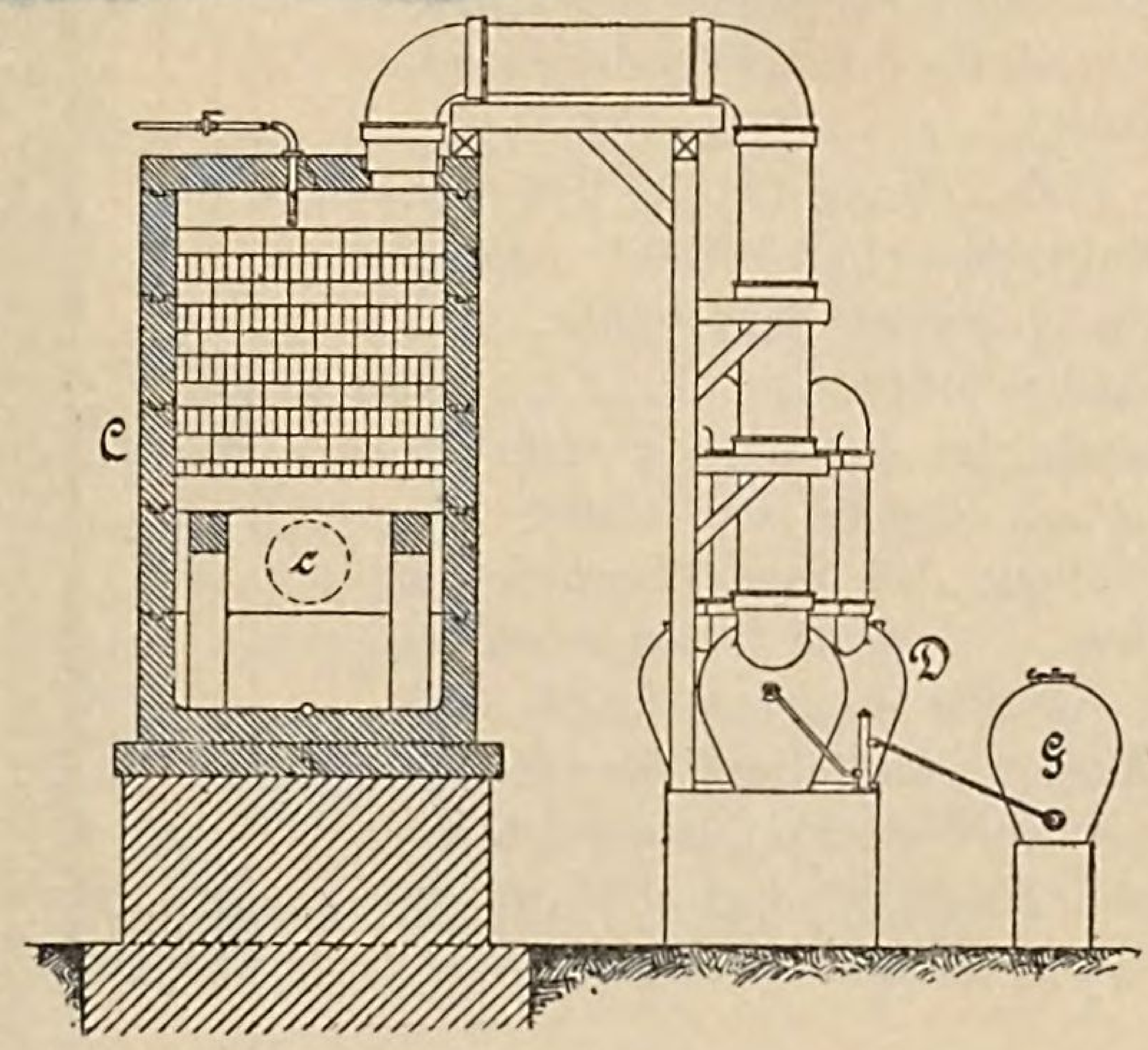


Fig. 27.

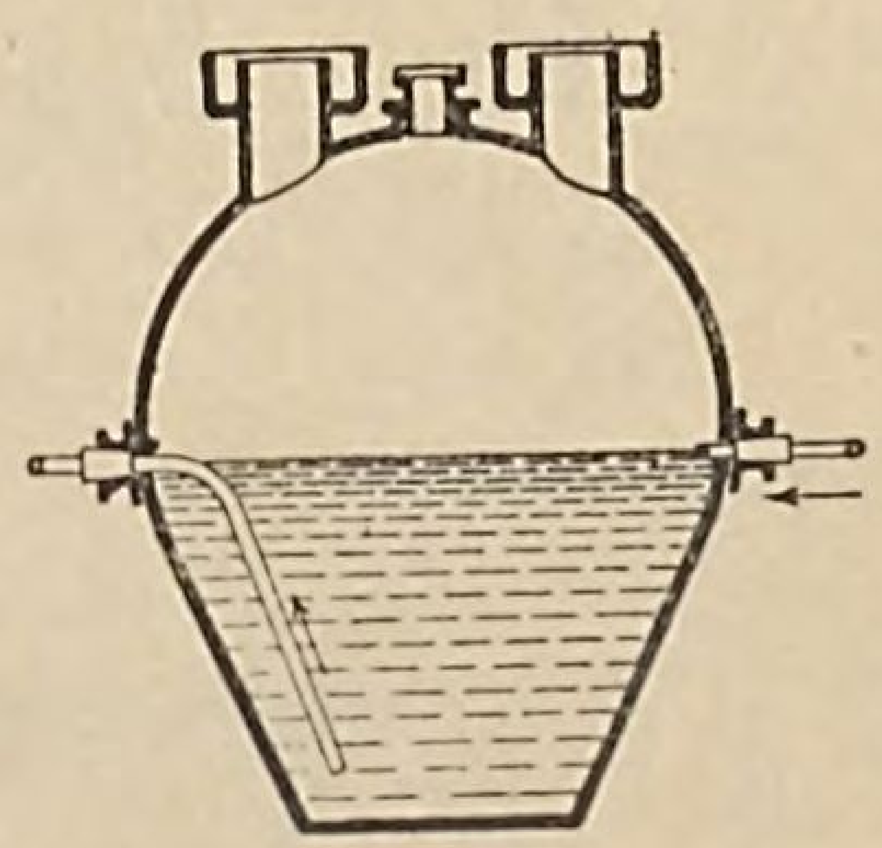

Fig. 28.

Fig. 26 bis 29 zeigen eine vortreffliche Salzsäurekondensation des „Österreichischen Vereins für chemische und metallurgische Produktion in Aufsig a/E., für einen Sufatofen mit einer Verarbeitung von 4800 kg in 24 Std. bestimmt. Das Gas gelangt aus dem Sulfatofen A in zwei getrennten Rohrleitungen, einer für die Pfannensäure (B), der anderen für die Muffelsäure (B_1), je in ein Sandsteintürmchen (C und C_1), dann in ein System von Bombonnes (D und D_1) und aus diesen in einen Schaffnerschen Turm (E und E_1), aus dem es von Salzsäure befreit durch die gemeinsame Thonrohrleitung F zum Schornstein entweicht.

Die Leitung für die heifseren Muffelgase (B_1) besteht anfangs aus geteerten Sandsteinen. Die Sandsteintürmchen C_1 (Fig. 27), in welche die Gase zuerst eintreten, dienen zur ersten Abkühlung und zum Waschen der Gase. Die Gase treten unten bei c ein und streichen durch eine Chamottesteinfüllung, über welche von oben Wasser herabfliefst; dieses hält Flugstaub und die gröfste

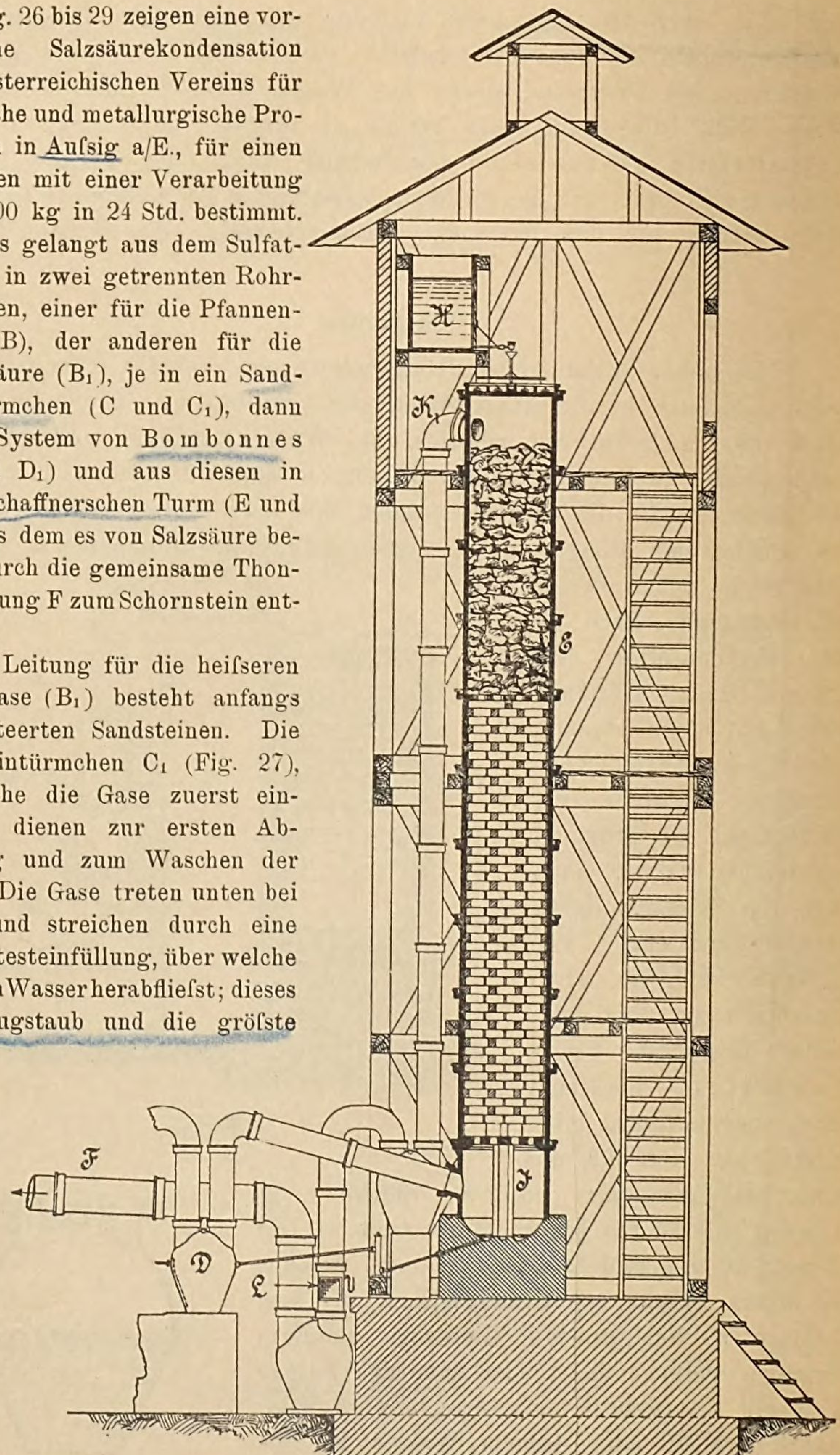


Fig. 29.

Menge der Schwefelsäure zurück, namentlich wenn dem Wasser etwas Chlorbarium zugesetzt wird, und fliefst für sich unten ab. Die dann folgenden 53 Bombonnes oder Touries, zum Teil, so lange das Gas noch heifs ist, parallel angeordnet, sind etwa 1 m hohe Woulffsche Flaschen von säurefestem, hart gebranntem Thon, deren Querschnitt Fig. 28 zeigt, oben durch weite Thonrohre mit einander verbunden; sie sind der Kühlung wegen im Freien, und mit schwacher Neigung nach dem Ofen zu aufgestellt. Darin fliefst Wasser, dem Gasstrom entgegen, durch Glasröhren ununterbrochen aus einem Gefäfs ins andere tretend; aus dem, dem Waschtürmchen zunächst stehenden Bombonne wird die fertige Salzsäure in die nebenstehende Reihe Bombonnes (G und G_1) abgelassen.

Die vollständige Absorption der letzten Reste Salzsäure gelingt nur mit den von Gossage 1836 erbauten Kokstürmen, welche in Fig. 29 nach Schaffner aus 1 m weiten runden Thonringen, mittels Theerthonkitt gedichtet, zusammengesetzt sind und unten mit Chamottesteinen, oben mit Stücken von härtestem Koks gefüllt werden. Aus dem Wasserbehälter H fliefst von oben Wasser herab, durch ein Segnersches Drehkreuz verteilt, um unten vom Turm in die Bombonnes zu gelangen. Die Gase treten unten bei J in den Turm ein und verlassen ihn oben bei K; bei L kann Probe genommen und auf Salzsäure geprüft werden.

Statt der Bombonnes benutzt man in England meist gewaltige Sandsteintürme zur Kondensation, denen sich vorn mehrere Sandsteintröge anschliefsen. Letztere bestehen aus 6 Sandsteinplatten, gut in Teer gekocht, mit Gummibändern, die in Nuten liegen, gedichtet und durch starke eiserne Bänder aufsen zusammengehalten. Die Türme sind ähnlich aus geteerten Sandsteinplatten aufgebaut, oft 25 m hoch und $1^1/_2$ m im Quadrat; für die mechanischen Sulfatöfen, aus denen Salzsäure mit Feuergasen gemischt entweicht, sind diese bedeutenden Dimensionen erforderlich. In Buckau sind Türme aus säurefesten Mauersteinen, mit Theerthonkitt zusammengefügt und mit doppeltem Holzmantel umgeben, im Betriebe. Wenn man, um sehr konzentrierte Säure (zum Versand) zu gewinnen, an Wasser spart, so genügt ein Turm oft nicht; man setzt an das Ende mehrerer Systeme noch einen gemeinsamen „Waschturm", den man mit reichlichem Wasser speist; dieses wird dann als ganz schwache Säure unten für sich aufgefangen und verloren gegeben, oder zur Schwefelregeneration benutzt.

Immer ist wesentlich zur Kondensation gute Kühlung. — In der Regel werden „Pfannensäure" und „Muffelsäure" getrennt aufgefangen.

Zum Versand der Säure dienen Glasballons oder für Eisenbahnen grosse Holzbütten aus hartem amerikanischen Fichtenholz, innen mit einem Guttapercha-Teeranstrich versehen, der öfter erneuert werden mufs. Eisen- und Bleigefäfse werden angegriffen. — Das Heben der Salzsäure wird möglichst vermieden; wo es notwendig ist, benutzt man hölzerne Druckkessel oder Membran-Säurepumpen, d. h. Pumpen, in denen die Säure nicht mit Metallteilen, sondern nur mit einem, durch eine bewegliche Kautschuckscheibe (Membram) abgetrennten Raum aus Hartgummi in Berührung kommt.

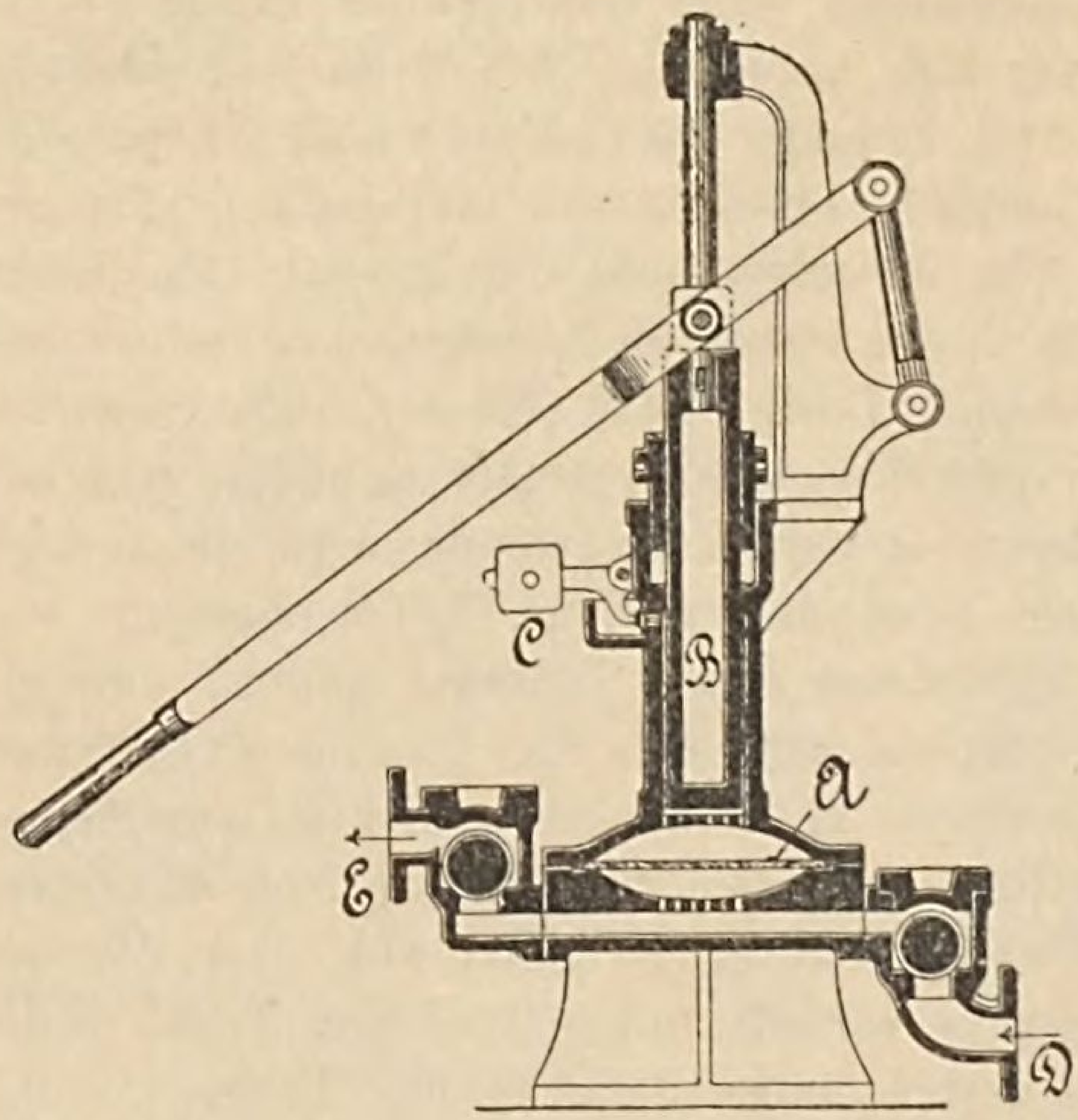


Fig 30.

Fig. 30 zeigt eine Membran-Säurepumpe[1]) für Handbetrieb. Der Plunger B geht in einem mit Wasser oder Chlorcaliumlösung (für den Winter) gefüllten Stiefel auf und ab, dabei die bewegliche kreisrunde Kautschukmembram A nach oben bezw. nach unten wölbend. Bei zu starkem Druck kann das Wasser des Stiefels aus dem Ventil C austreten. Die Säure wird bei D durch ein Kugelventil angesogen und bei E fortgedrückt; die Teile unterhalb der Membram sind von Hartgummi (oder Chamotte, Porzellan u. dgl.).

Eigenschaften. Den Gehalt der wässrigen Säure giebt die neue Tabelle von Lunge und Marchlewski an (Auszug):

Spec. Gew. bei 15°	Grade Baumé	100 Gewichtsteile enthalten Gramme HCl	100 cc enthalten Gramme HCl	Spec. Gew. bei 15°	Grade Baumé	100 Gewichtsteile enthalten Gramme HCl	100 cc enthalten Gramme HCl
1,010	1,4	2,14	2,2	1,100	13,0	20,01	22,0
1,020	2,7	4,13	4,2	1,110	14,2	21,92	24,3
1,030	4,1	6,15	6,4	1,120	15,4	23,82	26,7
1,040	5,4	8,16	8,5	1,130	16,5	25,75	29,1
1,050	6,7	10,17	10,7	1,140	17,7	27,66	31,5
1,060	8,0	12,19	12,9	1,150	18,8	29,57	34,0
1,070	9,4	14,17	15,2	1,160	19,9	31,52	36,6
1,080	10,6	16,15	17,4	1,170	20,9	33,46	39,2
1,090	11,9	18,11	19,7	1,180	22,0	35,39	41,8
1,100	13,0	20,01	22,0	1,190	23,0	37,23	44,3
				1,200	24,0	39,11	46,9

Anwendung. Die meiste Säure dient, 16—18° Bé stark, zur Chlorkalkgewinnung; für den Versand ist eine Stärke von 22° erforderlich. Die Reinigung der Säure von Schwefelsäure, von dem nie fehlenden Arsen, von Eisenchlorid und anderen Salzen, von SO_2, Chlor etc. geschieht in besonderen Fabriken. Schwefelsäure kann zum Teil schon bei der Kondensation, der Rest durch Chlorbarium leicht entfernt werden. Arsenfreie Salzsäure stellt man am besten mittels arsenfreier Schwefel-

[1]) von Wegelin & Hübner in Halle a/S.

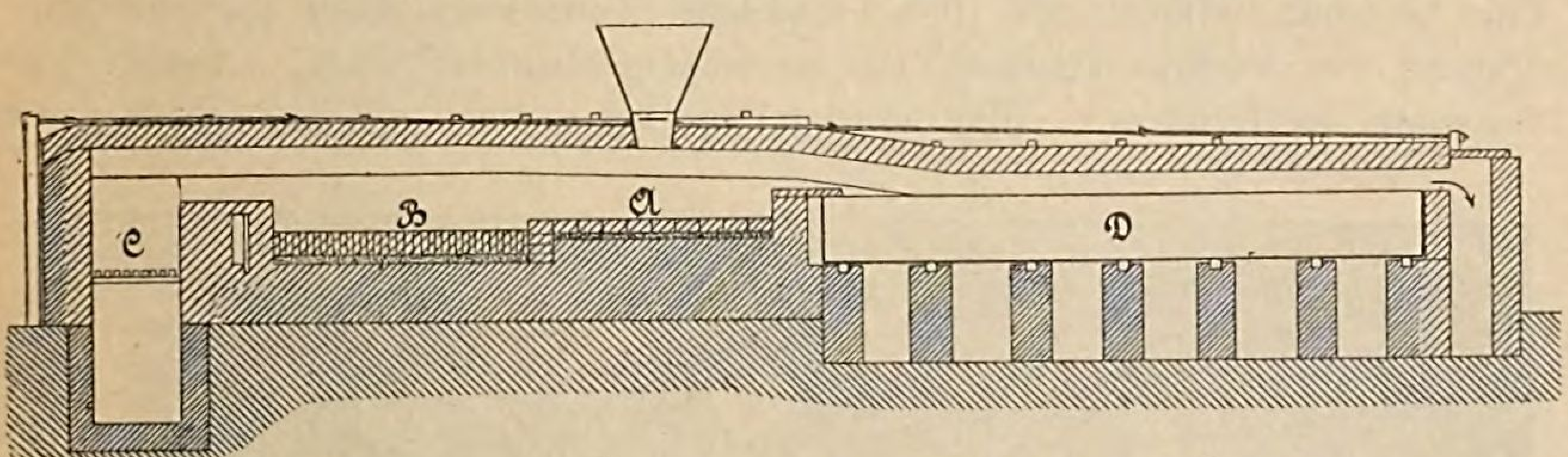
säure her, oder man entfernt Arsen mit Schwefelwasserstoff oder Zinnchlorür; durch letzteres wird arsenhaltiges Zinn gefällt.

Über andere Methoden der Salzsäuregewinnung s. unter Chlorkalk S. 107.

Schmelzen der Rohsoda.

Zum Schmelzen dient ein Gemisch von 100 Sulfat, 90—120 kohlensaurem Kalk und 40—80 Kohle. Das Sulfat mufs möglichst frei von Chlor sein, weil dieses in die Soda übergeht; der kohlensaure Kalk wird als Kalkstein oder Kreide, grob gepulvert, angewendet. Von Verunreinigungen ist namentlich Kieselsäure, auch Magnesia schädlich. Bei der Steinkohle ist von Bedeutung der Gehalt an Stickstoff, aus welchem Cyanverbindungen hervorgehen.

Das Schmelzen geschieht in kleineren Betrieben in offenen Flammöfen (nicht in geschlossenen Muffeln, wie beim Sulfat) mit zwei Herden (Fig. 31),[1]) deren Sohlen aus feuerfesten Steinen bestehen, die hochkantig ohne Mörtel in eine Schicht von gestampftem Thon eingesetzt sind.



S. 31.

Das Gemisch wird auf dem hinteren Herd A vorgewärmt, dann nach B hinübergekrückt, um hier unter fortwährendem Durchkrücken von seitlichen Arbeitsöffnungen aus auf helle Rotglut, etwa 1000°, erhitzt zu werden. Wenn die Masse breiartig wird, beginnt die Einwirkung, Massen von Kohlensäureblasen entweichen; zuletzt wird der Brei etwas dickflüssiger, die Temperatur steigt, Flämmchen von Kohlenoxyd erscheinen, das Ende der Umsetzung in CO_3Na_2 und CaS anzeigend. Jetzt mufs ohne Verzug die Masse aus dem Ofen in bereitstehende Wagen herausgezogen werden; einige Minuten zu viel können die Schmelze verderben.

Die Fig. 31 zeigt gleichzeitig die weitere Benutzung der Feuergase des Sodaschmelzofens zum Eindampfen der Rohsodalauge, in einer aus Eisenblechen genieteten Schale D, durch Oberfeuer.

Die Arbeit am Soda-Handofen erfordert aufserordentlich viel Kraft, Geschicklichkeit und Intelligenz des Arbeiters; bei Unachtsamkeit wird

[1]) Nach Lunge.

die Schmelze leicht ungleichartig und minderwertig; auch sind solche Öfen nur in kleinen Maſsen möglich, für 150 kg Sulfat mit 50 Minuten Schmelzdauer. Deshalb sind die Handöfen in allen grösseren Fabriken jetzt durch die groſsen *drehbaren Cylinderöfen*, auch *Revolver* genannt, ersetzt, von 5—9 m Länge und 3—4 m Durchmesser, in denen mehrere Tonnen Sulfat auf einmal in 2 Stunden verschmolzen werden können. Diese Revolver, schon 1853 patentiert, haben sich seit Ende der 60er Jahre von England aus eingebürgert; mit ihnen sind die Handöfen im Groſsbetrieb nicht mehr konkurrenzfähig. Sie liefern eine bessere, gleichmäſsigere Rohsoda, erzielen eine vollständigere Umsetzung und brauchen weniger Heizstoff.

Fig. 32 giebt die Ansicht eines arbeitenden Revolvers. Der Revolver ist ein liegender Cylinder von Kesselblech, innen mit besten feuerfesten Steinen gefüttert und mit zwei Längsrippen versehen, zur besseren Mischung der Füllung beim Drehen. Eine oder zwei Öffnungen (c) dienen zum Füllen und Entleeren. Die Heizung geschieht von innen durch Feuergase, welche aus der Feuerung d durch eine Öffnung in der Stirnwand in den Cylinder gelangen, bei e austreten, um später die Eindampfpfanne für Rohsodalauge zu heizen. Eine zwischen Cylinder und Ofen befindliche breite Fuge dient noch zur Zuführung von Verbrennungsluft, ein zwischengeschalteter Ring, „Auge", zur Schonung des Cylinders. Eine gleiche Fuge bei e dient zur Beobachtung der

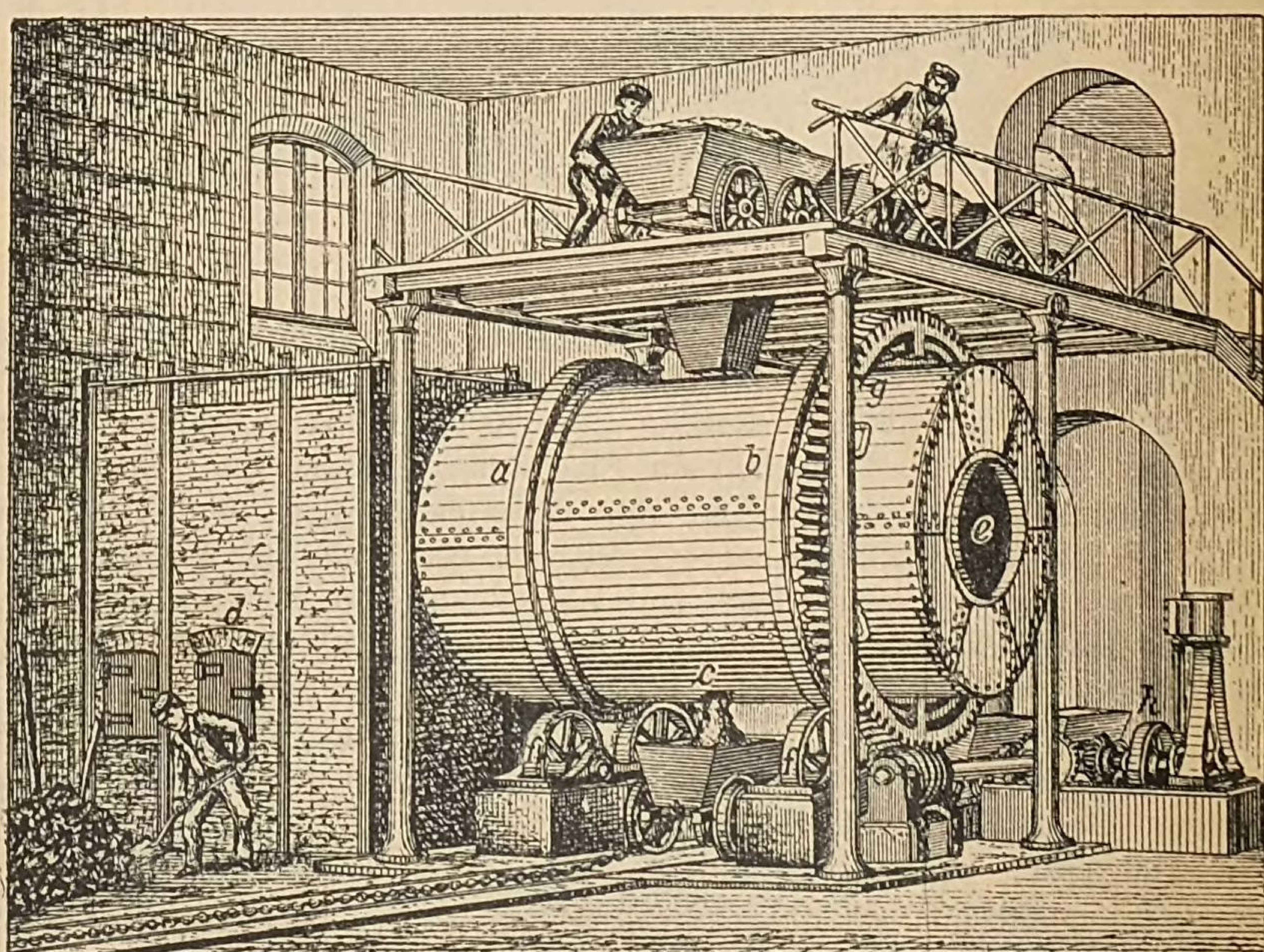


Fig. 32.

Flamme. Der Cylinder dreht sich auf zwei ringförmigen Bändern a und b von Gufsstahl, welche auf Friktionsscheiben ff laufen, und wird mittels des Zahnrades g durch die Dampfmaschine h in Bewegung gesetzt.

Die Beschickung ist eine etwas andere, als die der Handöfen. Auf der Rhenania werden auf 100 Sulfat 102 Kalkstein in walnufsgrofsen Stücken und 45 magere Steinkohle angewandt. Kalksteinpulver ist unbrauchbar. Es wird zunächst der Kalkstein mit $^3/_4$ der Kohle zum Vorwärmen in den Revolver gefüllt, nach $^3/_4$ Stunden der Rest zugesetzt, worauf bald Schmelzen eintritt. Der Revolver macht anfangs eine Drehung in 20 Minuten, später in 1 Minute. Sobald die Masse ruhig fliefst und am Ausgangspunkt des Revolvers die gelbe Natronflamme erscheint, ist die Schmelze fertig; sie wird in einen unten auf Schienen vorfahrenden Wagenzug abgelassen, wobei die charakteristischen grünlichgelben Kohlenoxyd-Natron-Flämmchen ausbrechen.

Auslaugen der Rohsoda.

Die Rohsoda, eine graue, blasige Masse, enthält etwa (Stohmann):

	Handofen 1.	Handofen 2.	Cylinderofen
CO_3Na_2	44,4	38,5	43,3
NaOH	—	3,2	—
SO_4Na_2	1,5	1,5	1,1
NaCl	1,4	1,7	1,5
CaS	28,9	27,3	27,7
CO_3Ca	3,2	—	7,5
CaO	10,4	10,2	7,1
Kohle	5,3	5,4	5,3
Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2, Sand	5,7	5,4	6,8
Wasser	—	6,7	—

Die Bestimmung der einzelnen Bestandteile ist schwierig, weil mit Wasser alsbald Veränderungen eintreten. Die frische Rohsoda enthält kein Ätznatron, bildet dasselbe aber mit Wasser, infolge der Einwirkung des Kalks auf kohlensaures Natron (Handofen 2); gute Schmelzen enthalten kein Schwefelnatrium, welches aber gleichfalls durch Wasser, namentlich bei höherer Temperatur, aus dem Schwefelcalcium gebildet wird; die Menge der Sulfate nimmt bei Luftzutritt zu, durch Oxydation des Schwefelcalciums. Teile des Natrons sind an Kieselsäure, Thonerde und Cyan gebunden; Cyannatrium ist um so reichlicher vorhanden, je reicher die Kohlen an Stickstoff waren.

Für das Auslaugen der Rohsoda ist eine poröse Beschaffenheit und Gehalt an Ätzkalk durchaus notwendig; der sich löschende Kalk treibt die Brode auseinander, so dafs das kohlensaure Natron sich rasch löst, und der Rückstand als grobkörniger Schlamm zurückbleibt. Die Entwickelung der heute so zweckmäfsigen Laugerei, welche mit möglichst

wenig Wasser, Zeit und Arbeit eine gesättigte Sodalauge liefert, ist interessant.

Die ältesten Apparate waren terrassenförmig über einander stehende Kästen mit Ablaſshahn unten. Die Rohsoda kam in den untersten Kasten, worin sich fast gesättigte Lauge befand, wurde dann in den nächst höheren, zu dünnerer Lauge geschaufelt, und so bis oben hin, von wo sie ausgelaugt entfernt wurde; das Wasser floſs umgekehrt, sich allmählich sättigend, von oben nach unten. Sehr lästig war dabei das Umschaufeln; um dasselbe zu vermeiden, hängte man bei der „französischen" Laugerei von Clément und Desormes die Rohsoda in durch Krahne zu hebenden Siebkästen, in die terrassenförmig aufgestellten Behälter, und zwar nur oben in die Flüssigkeit, so daſs die schwerere Lauge herabfloſs und neues Wasser zu den Sieben treten konnte. Diese bessere Laugerei verbreitete sich sehr rasch, ist aber jetzt überall seit 1862 durch die von Shanks (von Buff und Dunlop herrührend) verdrängt; bei dieser bleibt die Rohsoda ruhen, und nur die Lauge ist in Umlauf.

Die Shankssche Laugerei besteht aus einem System von 4—6 in gleicher Höhe aufgestellten eisernen Kästen A B C D, Fig. 33,[1]) jeder mit Wasserzufluſs-

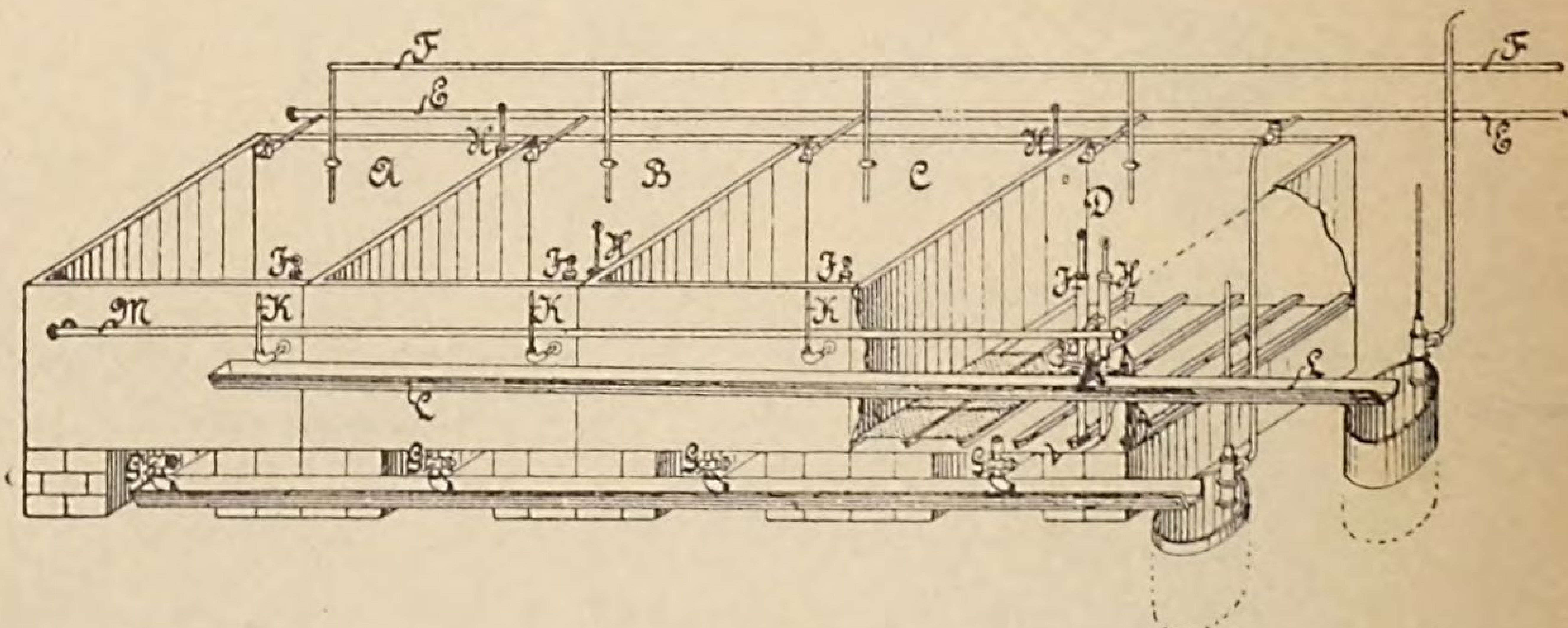


Fig. 33.

rohr E, Dampfleitung F, Ablaſshahn G und je zwei Übersteigrohren H und J versehen, von denen H die Lauge von einem Kasten zum andern, J die gesättigte Lauge durch die zu neigenden Rohrstutzen K in die Rinne L fortführen. Die Rohsoda wird in Brocken auf die Siebböden geschichtet. Die Kästen sind bis auf einen, welcher entleert und neu beschickt wird, im Betriebe. Wasser flieſst aus der Leitung E, z. B. oben in den Kasten A, worin sich die schwächste Lauge mit der fast ausgelaugten Rohsoda befindet, und verdrängt die schwerere Lauge nach unten durch das Übersteigrohr H, oben nach B; die in B befindliche stärkere Lauge wird durch H nach C verdrängt, wo sich frische Rohsoda befindet, und von hier durch das Übersteigrohr J (hier ist H geschlossen) gesättigt nach L abgeführt. Der Kasten D ist inzwischen mit frischer Rohsoda beschickt, das frische Wasser tritt nun bei B ein und die gesättigte Lauge flieſst aus D ab; währenddem wird A entleert; die noch darin

[1]) Nach Lunge.

stehende ganz schwache Lauge fliefst durch den Hahn G nach unten ab und kann durch eine Pumpe dem Wasserrohr E zugeführt und mit dem frischen Wasser oder statt dieses zum Laugen benutzt werden. Die ausgelaugte Rohsoda, der Sodarückstand, wird aus A entfernt und frische Soda eingefüllt u. s. f. Die Verbindung zwischen D und A wird durch Rohr M vermittelt.

Die Lauge erwärmt sich meist genügend durch Löschen des Kalks und Hydratbildung der Soda; sie soll nicht über 60° warm abfliefsen, weil sich bei zu hoher Temperatur mehr und mehr Schwefelnatrium bildet; aus demselben Grunde soll sie nicht stärker als 30—32° Bé (sp. Gew. 1,26—1,28) sein, warm gemessen. Die Farbe der Lauge soll hellgelb sein, Schwefelnatrium färbt grünlich. Die Rohsoda darf nicht aus der Lauge herausragen, sonst entstehen Sulfate, Sulfite und Thiosulfate. Wenn die Lauge ununterbrochen abfliefst, ist sie am besten.

Zusammensetzung der Rohsodalauge (Beispiel):

CO_3Na_2 (einschl. NaOH) . . .	23,6%
NaCl	0,50
Na_2S	0,13
SO_3Na_2	—
$S_2O_3Na_2$	0,30
SO_4Na_2	0,23
	24,76

Dazu Spuren von NaCN, NaCNS, $FeCy_6Na_4$, SiO_3Na_2, FeS (in Na_2S gelöst) etc.

Handelssoda. Soll die Rohsodalauge auf Soda, nicht auf Ätznatron, verarbeitet werden, so wird sie zunächst carbonisiert, d. h. es wird das beigemengte Ätznatron durch Einblasen von Kohlensäure in Carbonat verwandelt. Dies geschieht in einem eisernen hohen Cylinder, in welchem von oben, von einem Siebboden herab, z. B. eiserne Ketten hängen, an denen die Lauge herabfliefst, während von unten die aus einem Kalkofen entwickelte Kohlensäure entgegenströmt. Gleichzeitig wird Luft mit eingeführt, zur Oxydation der Schwefelverbindungen, soweit sie nicht in Carbonate übergehen. Durch die Bindung des Natrons an Kohlensäure fallen Fe_2O_3, Al_2O_3 und SiO_2 gröfstenteils (nicht vollständig) aus. Ferrocyannatrium kann in der Lauge durch Erhitzen in eisernen Spiralrohren auf 150° zerstört werden, wird aber auch isoliert (Aufsig). Die Lauge geht durch Filterpressen in die Abdampfgefäfse, welche in der Regel durch die von den Sodaschmelzöfen abziehenden Feuergase geheizt werden.

Fig. 31 zeigt eine durch Oberfeuerung geheizte Pfanne, dabei wird die Lauge durch Flugstaub verunreinigt; bei Unterfeuerung brennt die auskrystallisierende Soda leicht am Boden fest und mufs fortwährend herausgesoggt werden. Vortrefflich sind die selbstthätig arbeitenden Abdampfpfannen von Thélen, Fig. 34 und 35, in der Figur durch eine besondere Gasfeuerung, und nur von den Seiten geheizt. Die sich drehende horizontale Welle W trägt an

vier parallelen Nebenwellen bewegliche, durch Eigengewicht stets nach unten hängende Messer M mit schräger Schneide, welche, wie Fig. 35 zeigt, bei der Drehung der Hauptwelle den halbkreisförmigen Boden der Pfanne schleifen und die auskrystallisierende Soda am Festbrennen hindern, dieselbe gleichzeitig nach einem Ende der Pfanne hinschiebend, wo sie durch eine Schaufel in einen vorstehenden Siebkasten ausgeworfen wird. Hier tropft die Soda ab, welche, aus siedender Lösung krystallisiert, 1 Mol. Wasser $CO_3Na_2 + H_2O$ enthält, und wird in ähnlichen Thélenschen Pfannen calciniert.

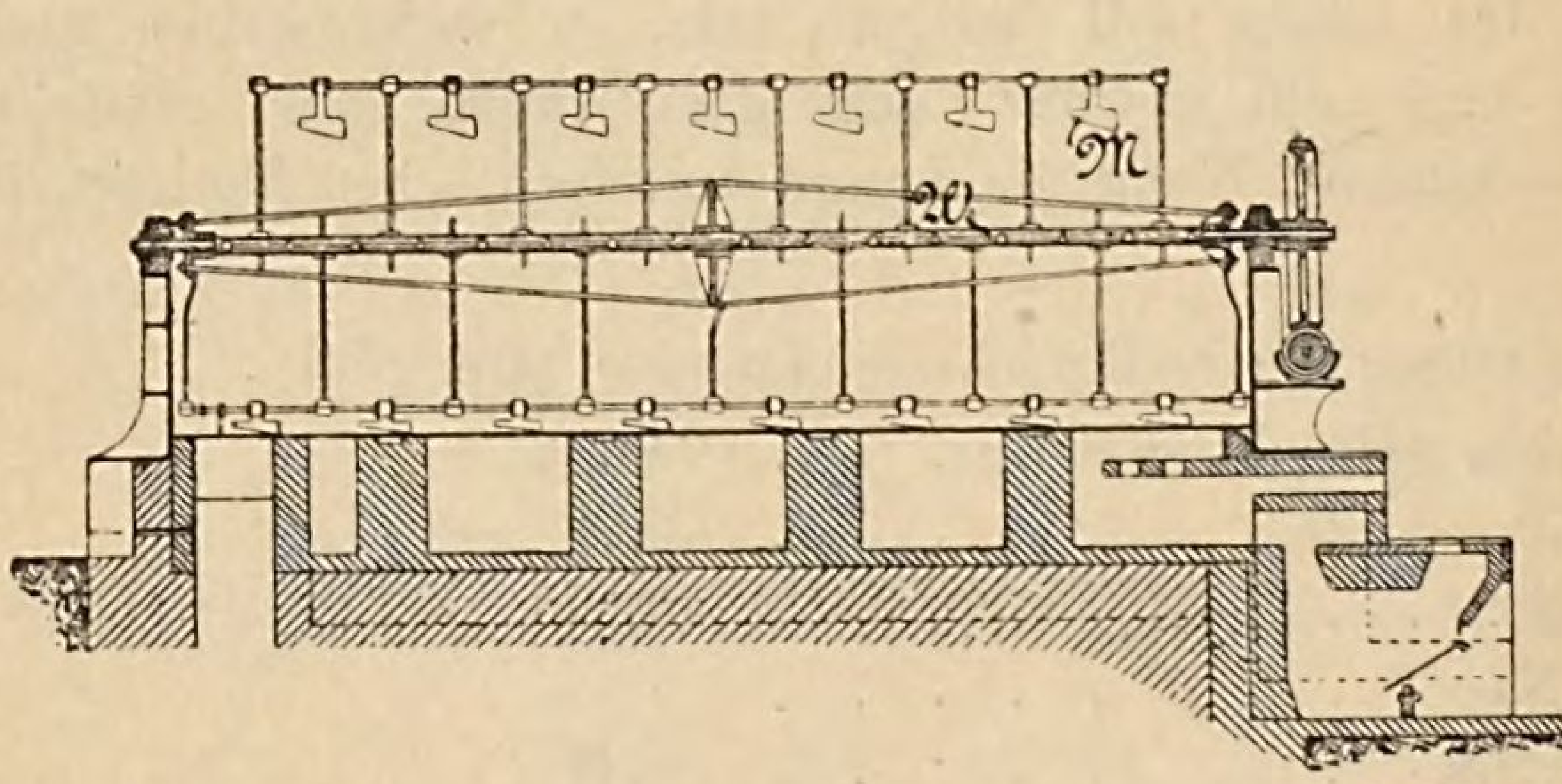


Fig. 34.

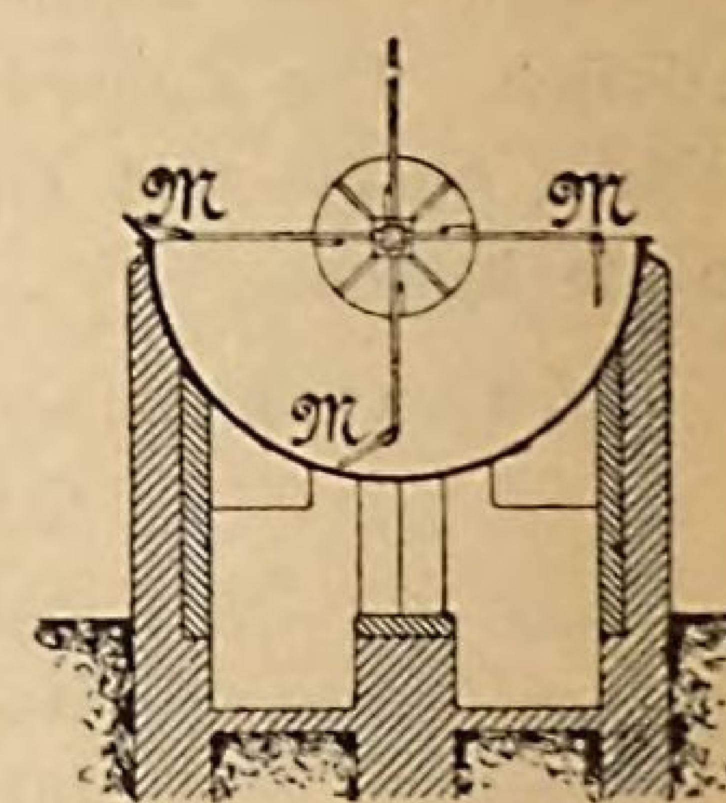


Fig 35.

So wird namentlich in Deutschland, ohne Entfernung der Mutterlaugen, durch sorgfältige Reinigung der Rohsodalauge, unmittelbar eine 98*prozentige kalcinierte Soda* gewonnen. In England arbeitet man in der Regel nach dem älteren Verfahren, indem man die Rohsodalauge ungereinigt mit Sägespänen zusammen zur Trockne verdampft und in Flammöfen weifs brennt. Die dadurch gewonnene *kalcinierte Soda* („Soda-Ash“) ist noch sehr unrein, sie enthält etwa 48 % Na_2O (s. u.) als Carbonat und Ätznatron, Silicate etc.; um dieselbe oder eine aus Mutterlaugen gewonnene „Sekundasoda“ zu reinigen, calciniert man gut in Flammöfen, sodafs Fe_2O_3, Al_2O_3 und SiO_2 unlöslich, Sulfide oder Sulfite oxydiert und Cyanide zerstört werden, laugt dann mit Wasser aus und verdampft die klare reine Lauge wieder zur Trockne („White alcali“).

Durch nochmaliges Auflösen der Sekundasoda in Wasser oder in karbonisierter und oxydierter Lauge wird auch die *Krystallsoda* hergestellt, $CO_3Na_2 + 10H_2O$, mit 37,1 % CO_3Na_2. Dieselbe eignet sich wegen ihres hohen Wassergehaltes nicht für weiten Transport, wird aber, da sie sich rasch in Wasser löst, in Haushaltungen und als „Waschsoda“ gern benutzt und in England viel fabriziert. Man füllt die konzentrierte Lauge warm in kleine Eisenschalen, worin sie alsbald vollständig erstarrt. Will man grofse und chemisch reine Krystalle haben, so läfst man verdünntere Laugen in grofsen Eisenschalen langsam

auskrystallisieren, so dafs Unreinigkeiten in der Mutterlauge bleiben. — Krystallsoda wird auch aus Ammoniaksoda hergestellt.

Der Gehalt an Soda wird in Deutschland in Prozenten CO_3Na_2, in England in Prozenten Na_2O ausgedrückt, so dass eine chemisch reine 100prozentige Soda (deutsch) in England 58,5prozentig $\left(=\frac{100 \times 31}{53}\right)$ genannt wird.

Löslichkeit der Soda. 100 Wasser lösen:

bei 0° = 7,1 wasserfreies Salz	bei 32,5° = 59,0 wasserfreies Salz
„ 10° = 12,6 „ „	„ 80° = 46,1 „ „
„ 30° = 38,1 „ „	„ 104° = 45,1 „ „

Über 32,5°, dem Schmelzpunkt der Krystallsoda, geht die Löslichkeit wieder herab.

Ätznatron, kaustische Soda

wird in der Regel durch Kaustisieren von Sodalaugen mittels Ätzkalk hergestellt. Viele grofse englische Fabriken fabrizieren ausschliefslich Ätznatron. Die Darstellung von festem Ätznatron ist schwieriger als diejenige von Soda, weil Ätznatron nicht auskrystallisiert und zur Entfernung der Verunreinigungen geschmolzen werden mufs. Die Carbonate und Sulfate krystallisieren aus der konzentrierten Ätzlauge fast vollständig aus, Chlornatrium nicht. Die Sulfide, Sulfite und Thiosulfate können teilweise durch Einblasen von Luft in die heifse konzentrierte Lauge, vollständig nur durch Schmelzen mit Salpeter zu Sulfaten oxydiert werden, wobei aus dem Salpeter Nitrit entsteht, bezw. Stickstoff und Ammoniak entweichen; auch die Cyanide und gelöste Eisenverbindungen werden durch Salpeter zerstört oder ausgeschieden.

Die Rohsodalauge für Ätznatron wird, nicht karbonisiert, auf etwa 15° Bé (= 1,11 spez. Gew. mit 9½% NaOH) verdünnt und in grofsen Eisenkesseln, „Kaustisiergefäfsen", mit Kalk ätzend gemacht. Der gebrannte Kalk wird in Körben in die Lauge eingehängt, dadurch nutzt man die Löschwärme desselben aus und hält Steine etc. in den Körben zurück. Durch eingeleiteten Dampf wird zum Sieden erhitzt und mittels eines Strahlgebläses von Körting von unten aus einem mit vielen feinen Öffnungen versehenen Rohr Luft eingeblasen, zur Oxydation und gleichzeitig zum Mischen; Rührwerk ist nicht nötig. Nach dem Absitzenlassen wird die fertige Lauge klar abgezogen, und der Schlamm auf einem Filter von gekörntem Kalkstein abgenutscht und ausgewaschen.

Das Eindampfen der Natronlauge geschieht in eisernen Pfannen, zuletzt bis 48° Bé (1,50 spez. Gew.) in halbkugeligen dickwandigen gufseisernen Schmelztöpfen; die 48grädige Lauge wird in bedeckten Schalen geklärt — die ausgeschiedenen Verunreinigungen kommen kalciniert als „Sodasalz" mit etwa 50% CO_3Na_2, 23% NaOH, 10% SO_4Na_2, etwas NaCl, Fe_2O_3 etc. in den

Handel — und endlich in denselben Schmelztöpfen unter Zusatz von ca. 1% Natronsalpeter bei schwacher Rotglut geschmolzen. Die Schmelze wird von dem neu entstandenen Niederschlage klar ausgeschöpft und nach dem Erstarren sofort in Brocken zerschlagen und in verlötete Eisenblechtrommeln verpackt.

Das mit Salpeter geschmolzene Ätznatron enthält nur noch Kochsalz, wenig Sulfat, aber Spuren von Nitrat und Nitrit; stickstoffreies, nur mit Luft geblasenes Ätznatron enthält dagegen Sulfide, Sulfite und Cyanide.

Nach Löwig erhält man Ätznatron auch durch Glühen von fester Soda oder Bicarbonat mit Eisenoxyd. Man erhitzt das innige Gemenge in einem drehbaren Cylinderofen mittels durchstreichender Feuergase auf hohe Temperatur, und erhält unter Entweichen von Kohlensäure Natriumferrit, FeO_2Na, welches mit Wasser ausgelaugt, Eisenoxyd regeneriert und sogleich eine konzentrierte Natronlauge liefert:

$$2FeO_2Na + H_2O = Fe_2O_3 + 2NaOH.$$

Zum Gelingen der Reaktion ist erforderlich, dafs die Soda rein ist und dafs die frei werdende Kohlensäure durch einen indifferenten Gasstrom verdrängt wird. Es stellen namentlich die Solvay-Fabriken grosse Mengen eines sehr reinen Ätznatrons nach diesem Verfahren her.

Der Gehalt an Ätznatron wird in England in Prozenten Na_2O, in Deutschland merkwürdigerweise in Prozenten CO_3Na_2 ausgedrückt; 100% NaOH = 77,5% Na_2O = 132,5% CO_3Na_2.

Anwendung. Die Produktion des Ätznatrons ist in lebhafter Zunahme begriffen; der Seifensieder, welcher früher Soda bezog und selbst ätzend machte, kann jetzt billiger festes Ätznatron beziehen, obgleich er die Kosten des Eindampfens tragen mufs.

Bicarbonat, doppelt-kohlensaures Natron, Na_2O, $2CO_2$, H_2O = $CO\begin{cases}ONa\\OH\end{cases}$, wird technisch gewonnen durch Behandeln von Krystallsoda mit Kohlensäure in gemauerten oder eisernen Kammern bis zur Sättigung; das frei werdende Wasser fliefst als gesättigte Sodalauge, Chlornatrium und Sulfat mitnehmend, ab. Das feuchte Krystallpulver wird bei 40° getrocknet.

Das nach Solvay gewonnene Bicarbonat (s. S. 89) ist unmittelbar schwer verkäuflich, weil ammoniakhaltig; es werden Versuche gemacht, dasselbe aus Wasser unter Druck umzukrystallisieren; bei niedriger Temperatur ohne Druck löst sich zu wenig. Es kommt aber auch, nur etwas gewaschen, von England aus in den Handel.

Bicarbonat wird aufser für Brausepulver hauptsächlich (in Amerika) als Backpulver verwendet.

Sodarückstände.

Ein grofser Übelstand des Leblanc-Verfahrens liegt noch in den Rückständen, welche beim Auslaugen der Rohsoda zurückbleiben. Dieselben, wesentlich aus Schwefelcalcium bestehend, gemengt mit kohlensaurem Kalk, Ätzkalk, Kohlenstoff, Schwefelnatrium, Schwefeleisen etc., türmen sich, wenn sie nicht ins Meer gestürzt werden können, in grofsen Halden um die Sodafabriken auf. Auf 1 t Soda erhält man 1—$1^1/_2$ t Rückstand; bei Widness lagern über 8 Millionen Tonnen alte Rückstände, zu denen täglich 1000 t neue hinzukommen. Diese Halden bilden durch Einwirkung von Luft, Wasser und Kohlensäure lösliche Sulfhydrate, Polysulfide, Sulfite und Thiosulfate, welche in gelben Laugen abfliefsend Flüsse und Luft verpesten; auch kann durch Selbsterhitzung Entzündung eintreten unter Entweichen von Schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff. Andererseits geht mit diesen Rückständen der gesamte, in die Sodaindustrie als Schwefelsäure eingeführte Schwefel verloren.

Gossage versuchte seit 1837, den Rückstand mit Kohlensäure und Salzsäure zu zersetzen, und den entweichenden Schwefelwasserstoff zu verbrennen und auf Schwefelsäure zu verarbeiten. Die Versuche mifslangen; Salzsäure allein war nicht anwendbar, weil davon mehr erforderlich sein würde, als die Sodaindustrie beim Sulfatprozefs liefert; Kohlensäure wirkt auf Schwefelcalcium zu langsam ein, und die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs zu Schwefliger Säure oder Schwefel mifslang ebenfalls.

Etwas erfolgreicher waren die Versuche, durch teilweise Oxydation der Sodarückstände ein solches Gemisch von löslichen Sulfiden und Thiosulfaten zu bekommen, welches mit Salzsäure auf 2 Mol. H_2S 1 Mol. SO_2 entwickelt; beide Gase setzen sich dann sofort um in Schwefel und Wasser:

$$2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S.$$

Die Schwierigkeiten, die gleichzeitige Bildung von Polythionsäuren bei dieser Umsetzung und die grofse Feinheit und Unfiltrierbarkeit des Schwefels wurden von Schaffner seit 1861 und von Mond überwunden. Man läfst nach Mond die frischen Rückstände kurze Zeit an der Luft trocknen, schichtet sie dann lose und gleichmäfsig in eiserne Kästen auf hölzernem Siebboden und bläst zur Oxydation 24 Stunden Luft hindurch. Alsdann werden die löslichen Schwefelverbindungen in denselben Kästen ausgelaugt, dann wieder oxydiert, ausgelaugt und so drei- bis fünfmal fort, bis der Rückstand keinen oxydierbaren Schwefel mehr enthält; die schwächeren Laugen werden durch wiederholte Benutzung zum Auslaugen angereichert. Schliefslich gelangen die Laugen in Holzbütten mit Rührwerk, in denen sie bei 60° mit verdünnter Salzsäure versetzt werden. Wenn Lauge und Säure abwechselnd in richtigem Verhältnis zufliefsen, fällt der Schwefel vollständig und in dichter Form aus.

Die Einwirkung von Luft und Wasser auf die Sodarückstände verläuft wesentlich nach folgenden Reaktionen:

$$2CaS + 2H_2O = Ca(SH)_2 + Ca(OH)_2$$
$$Ca(SH)_2 + O = CaS_2 + H_2O$$
$$Ca(SH)_2 + 4O = S_2O_3Ca + H_2O$$
$$\text{oder } CaS_2 + 3O = S_2O_3Ca.$$

Calciumpolysulfid nimmt bei fortgesetzter Oxydation ab, Thiosulfat mehr und mehr zu, letzteres geht schliefslich weiter in Calciumsulfit SO_3Ca und in Sulfat über. Es kommt alles darauf an, die Oxydation so zu leiten, dafs bei der nachherigen Zersetzung mit Salzsäure aus dem Salzgemisch auf 1 Mol. SO_2 2 Mol. H_2S frei gemacht werden. — Leider ist der Ertrag an wiedergewonnenem Schwefel unbefriedigend; man sollte auf 1 Mol. CO_3Na_2 (106) 1 Atom S (32) gewinnen, erhält aber nur etwa 12 Teile S auf 100 Soda. Infolge dessen arbeiten bei den niedrigen heutigen Schwefelpreisen nur noch wenige Fabriken nach diesem Verfahren; die Rhenania hat dasselbe 1888 eingestellt.

Grofse Erwartungen knüpfen nun die Leblancsodafabriken an das neue Verfahren von Chance-Claus, seit 1888 in vielen der gröfsten englischen Fabriken eingeführt. Chance hat das, was Gossage 30 Jahre lang vergeblich erstrebt hatte, erreicht; es ist ihm gelungen, aus dem Schwefelcalcium durch die billige Kalkofenkohlensäure, eine durch Stickstoff stark verdünnte etwa 30prozentige Kohlensäure, Schwefelwasserstoffgas in verwertbarer Form frei zu machen. Die mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührten Rückstände werden in 7 eiserne Cylinder gefüllt und durch dieselben Kalkofenkohlensäure geblasen. In Cyl. 1 sättigt die CO_2 zunächst den Ätzkalk und verwandelt dann das CaS in Calciumsulfhydrat $Ca(SH)_2$:

$$2CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + Ca(SH)_2,$$

so dafs zunächst kein H_2S frei wird; erst ein Überschufs von CO_2 macht H_2S frei:

$$Ca(SH)_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + 2H_2S.$$

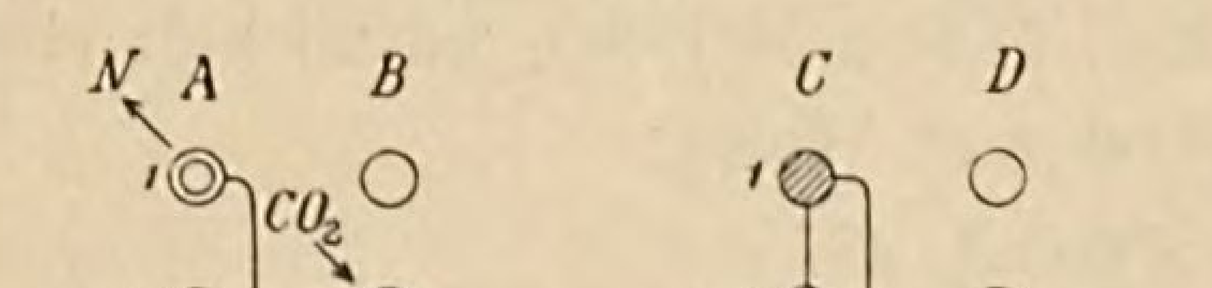


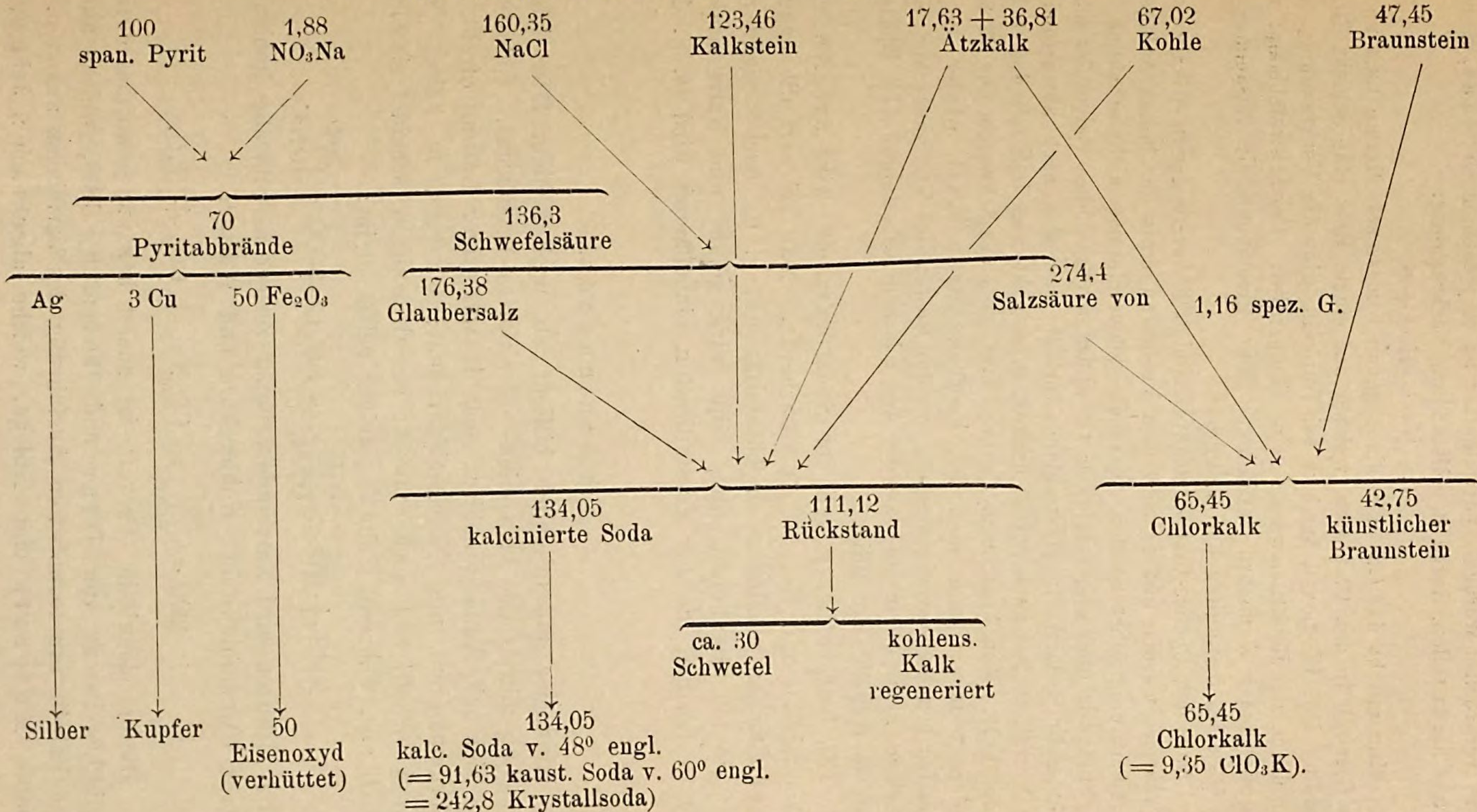
Fig. 36.

Der frei werdende H_2S wird in den folgenden Cylindern zunächst zu $Ca(SH)_2$ gebunden, während der Stickstoff der Kalkofenkohlensäure ins Freie entweicht. Fig. 36 A zeigt dieses Stadium des Betriebes. Die CO_2 tritt z. B. in Cyl. 3 ein, geht durch 4, 5, 6, 7 und 1 (die beiden letzten sind frisch gefüllt), und aus 1 entweicht fast nur Stickstoff, dessen man sich auf diese Weise gröfstenteils entledigt. Wenn dann H_2S zu entweichen beginnt, wird wie Fig. 36 B zeigt, umgeschaltet, und das an Schwefelwasserstoff reiche Gas aus Cyl. 5 in ein Gasometer geführt. Das nächste Stadium des Betriebes zeigen Fig. C und D. Die entschwefelten ersten Cylinder werden frisch beschickt und als letzte wieder eingeschaltet.

Das aufgesammelte Schwefelwasserstoffgas mit etwa 32% H_2S brennt angezündet fort und die SO_2 kann wie gewöhnlich in Bleikammern auf Schwefel-

Betriebsresultate

der Leblanc-Sodafabrik von Tennant & Co. in Glasgow.[1])



[1]) Vom Jahre 1873, nach Mactear und Lunge.

säure verarbeitet werden. Vorteilhafter ist es jedoch, nach Claus, Schwefel daraus herzustellen, durch unvollständige Verbrennung:

$$H_2S + O = H_2O + S.$$

Man mischt das Gas mit einer genau bemessenen Menge Luft und leitet das Gemisch in den Clausofen, welcher auf einem Rost eine Schicht Eisenoxyd enthält. Das Eisenoxyd bewirkt bei Dunkelrotglut die Verbrennung, und erhält durch die Reaktionswärme seine Temperatur. Der Schwefeldampf wird in anschliefsenden Kammern verdichtet. Eine gleichbleibende Zusammensetzung der Gase ist Bedingung des Gelingens.

Nach dem Chance-Claus-Verfahren sind 1890 bereits gegen 40000 t Schwefel regeneriert worden und es wird dies Verfahren trotz der hohen Anlagekosten allgemein eingeführt werden, wenn die Schwefelpreise nicht erheblich sinken. Das Sinken ist aber wahrscheinlich, zumal das neue rauchlose Pulver des Schwefels nicht mehr bedarf. In Deutschland verhält man sich noch abwartend, denn das Verfahren hat auch Schattenseiten, u. a. geht viel H_2S mit dem Stickstoff in die Luft. Man kann nach Chance-Claus 90% des Schwefels der Rückstände wiedergewinnen; kann auch den kohlensauren Kalk wieder zur Sodaschmelze benutzen, wenigstens da, wo die Kosten des Trocknens und Körnens desselben nicht höher sind als die des frischen Kalksteines. In England ist letzterer freilich sehr billig.

Ein beträchtlicher Teil der Sodarückstände wird auf Natriumthiosulfat $S_2O_3Na_2, 5H_2O$ verarbeitet. Man reichert die oxydierten Schwefellaugen möglichst an Thiosulfat an, z. B. nach Schaffner, und setzt sie mit Glaubersalz um; Gips wird gefällt und Natriumthiosulfat geht in Lösung, die zur Krystallisation eingedampft wird (s. S. 46).

Ammoniaksoda.

Einfacher und erheblich billiger als nach Leblanc läfst sich Soda herstellen mittels des Ammoniak- oder Solvay-Verfahrens. Chlornatrium setzt sich mit Ammoniumbicarbonat in wässeriger Lösung direkt um in Chlorammonium und Natriumbicarbonat; letzteres, in kaltem Wasser schwer löslich, und noch schwerer in Salzlösungen, scheidet sich krystallinisch aus, während Chlorammonium gelöst bleibt:

$$NaCl + CO \lt {}^{OH}_{ONH_4} = NH_4Cl + CO \lt {}^{OH}_{ONa}.$$

Durch Erhitzen wird Natriumbicarbonat zerlegt in neutrales kohlensaures Natron (Ammoniaksoda), Kohlensäure und Wasser:

$$2CO \lt {}^{OH}_{ONa} = CO_3Na_2 + CO_2 + H_2O.$$

Dieser chemische Prozefs ist zuerst bekannt geworden durch ein englisches Patent von Dyar und Hemming 1838, welche auch die erste Fabrik zur technischen Ausführung des Verfahrens anlegten. 1840 erbaute Muspratt eine Anlage, welche aber nach 2 Jahren, nach

Opferung von 160000 Mk., wie die seiner Vorgänger, wieder einging. Nicht glücklicher waren Kunheim in Berlin, Gossage und Deacon in England, Schlösing und Rolland (Fabrik in Puteaux bei Paris) u. a. in den 50er Jahren. 1858—1863 wurden keine Versuche in dieser Richtung angestellt. Seit 1863 nahm sich Solvay des Ammoniakverfahrens an, und es gelang seinem Genie, dasselbe allmählich zu einem technisch brauchbaren zu machen, so dafs er seit Anfang der 70er Jahre mit dem Leblanc-Verfahren, dessen Alleinherrschaft 60 Jahre lang unbestritten gewesen war, ernstlich in Wettbewerb treten konnte, und heute der allmähliche Untergang des Leblanc-Verfahrens unvermeidlich ist. Solvay erreichte diesen Erfolg weniger durch besseres Studium des chemischen Vorganges, denn der ist sehr einfach, als durch Vervollkommnung der Apparate, die ihm namentlich die Wiedergewinnung des wertvollen Ammoniaks ermöglichten; bei wenigen chemischen Industrieen ist die Konstruktion der Apparate für den Erfolg so ausschlaggebend gewesen, wie bei der Ammoniaksoda.

Auf die kleine Versuchsfabrik Solvays in Couillet bei Charleroi (Belgien) 1864, folgte die Anlage der grofsen Fabriken in Dombasle bei Nancy und in Northwich (Brunner, Mond & Co.) 1874, jetzt die beiden gröfsten Sodafabriken der Erde. Dazu kamen Wyhlen in Baden (1880), Bernburg (1883), Beresniki in Rufsland (1883). Syracuse in den Vereinigten Staaten (1884), Saaralben in Elsafs-Lothringen (1885), Ebensee u. a. Diese Salvay-Fabriken erzeugen etwa 400000 t Soda jährlich, fast die Hälfte der Gesamt-Soda der Erde.

Gröfsenteils unabhängig von Solvay stellen Honigmann in Grevenberg bei Aachen, Duisburg (Mathes & Weber), Stafsfurt, Heilbronn, Dieuze, und mehrere andere Fabriken seit einer Reihe von Jahren Ammoniaksoda dar. — Wirtschaftliches und Statistisches s. S. 68.

Das Prinzip der technischen Ausführung des Ammoniakverfahrens ist folgendes: In eine gesättigte Kochsalzlösung wird ungefähr die äquivalente Menge Ammoniakgas eingeleitet, unter Abkühlung; die Lösung wird in anderen Apparaten, den Absorbern, mit Kohlensäure gesättigt, ebenfalls unter (mäfsiger) Abkühlung, worauf Natriumbicarbonat ausfällt. Das ausgeschiedene Natriumbicarbonat, welches immer durch etwas Ammoniumbicarbonat verunreinigt ist, wird abgenutscht, gewaschen und geglüht, die dabei entweichende Kohlensäure wird neben Kalkofenkohlensäure wieder mit benutzt. Die Chlorammoniumlauge wird durch Kochen mit Kalkmilch in Ammoniak, welches in den Betrieb zurückgeht, und Chlorcalciumlauge zerlegt; letztere geht verloren. — Nach dem eigentlichen Solvay-Verfahren wird somit das Ammoniumbicarbonat nicht als Ganzes zugesetzt, sondern erst Ammoniak und später Kohlensäure, diese im Überschufs eingeleitet. Weil diese zuletzt sehr träge einwirkt, stellt Schlösing

nach seinem abgeänderten Verfahren zunächst festes Ammoniumbicarbonat her und läfst dieses breiförmig auf Kochsalzlösung einwirken.

Die von Solvay in den 70er Jahren patentierten und veröffentlichten Apparate sind jetzt gröfsenteils durch vollkommenere ersetzt; sein heutiger Betrieb wird geheim gehalten. Im Folgenden sind die dem Verfasser mitgeteilten Verfahren und Apparate beschrieben, welche in den kleineren Fabriken Rothenfelde und Salzuflen [1]) im Betriebe sind. Die Figuren 37 bis 39 sind nach Zeichnungen des Herrn Dr. Schreib in Salzuflen angefertigt; Fig. 40 ist ein in Rothenfelde benutzter Kalcinierapparat.

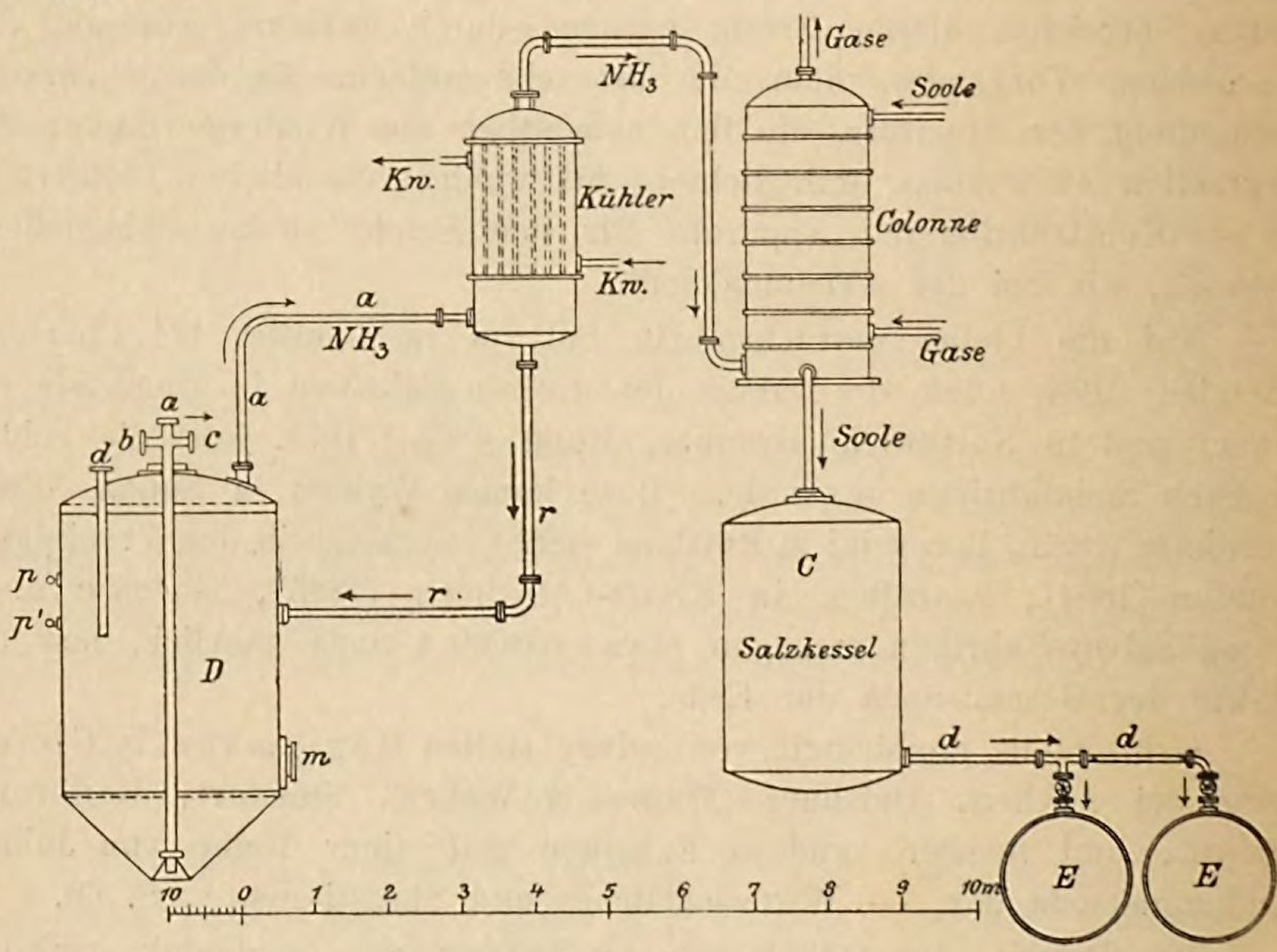


Fig. 37.

Die Herstellung der Kochsalzlösung geschieht in Auslaugekästen ähnlich den, zum Auslaugen der Rohsoda benutzen, eisernen Siebkästen, in welchen Steinsalz gröblich zerkleinert von ammoniakalischem Wasser systematisch durchflossen und gelöst wird. Das Wasser hat schon zur Absorption von Ammoniak aus den Abgasen gedient, sein Ammoniak- und Kohlensäuregehalt reinigt die Salzlösung von fällbaren fremden Oxyden [CO_3Ca, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, ($Si(OH_4)$) etc.], welche nebst den unlöslichen Bestandteilen des Steinsalzes in den Laugekästen zurückbleiben. Wo natürliche Salzsolen zur Verfügung stehen, werden diese benutzt und mit Stafsfurter Steinsalz gesättigt.

[1]) Salzuflen, die grofse Reisstärkefabrik Hoffmanns stellt Ammoniaksoda nur für eigenen Bedarf für die Stärkefabrik her. Rothenfelde hat 1890 den Sodabetrieb eingestellt.

Einleiten von Ammoniak. Die gesättigte Salzlösung gelangt, durch eine Pumpe gehoben, in die Colonne (ähnlich den Spirituscolonnen s. Spiritus) Fig. 37, worin sie mit (noch wasserhaltigem) Ammoniakgas zusammentrifft. Das Ammoniakgas kommt, aus Chlorammonium und Kalk entwickelt, aus dem Entwickler D und gelangt zunächst in einen Röhrenkühler, worin es durch die Röhren umspülendes Kühlwasser (Kw) abgekühlt wird, so dafs der gröfste Teil der mitgeführten Wasserdämpfe verdichtet durch r wieder nach D zurückgeleitet wird, während das Ammoniakgas weiter unten in die Colonne geht; in der Colonne aufsteigend löst es sich in der herabrieselnden Sole auf. Der gewünschte Ammoniakgehalt der Sole wird durch Titrieren festgestellt. Gleichzeitig kann man die von den Absorbern kommenden, noch Kohlensäure enthaltenden Gase durch die Colonne leiten, um hier schon etwas Ammoncarbonat zu bilden. Da das Ammoniakgas in der Colonne immer noch Wasser enthält und die Sole verdünnt (gleichzeitig ihr Volumen um fast 1/3 vermehrend), fliefst diese aus der Colonne in den mit Steinsalz gefüllten Salzkessel C, worin sie sich wieder mit NaCl sättigt; von hier durch die Druckkessel E in die

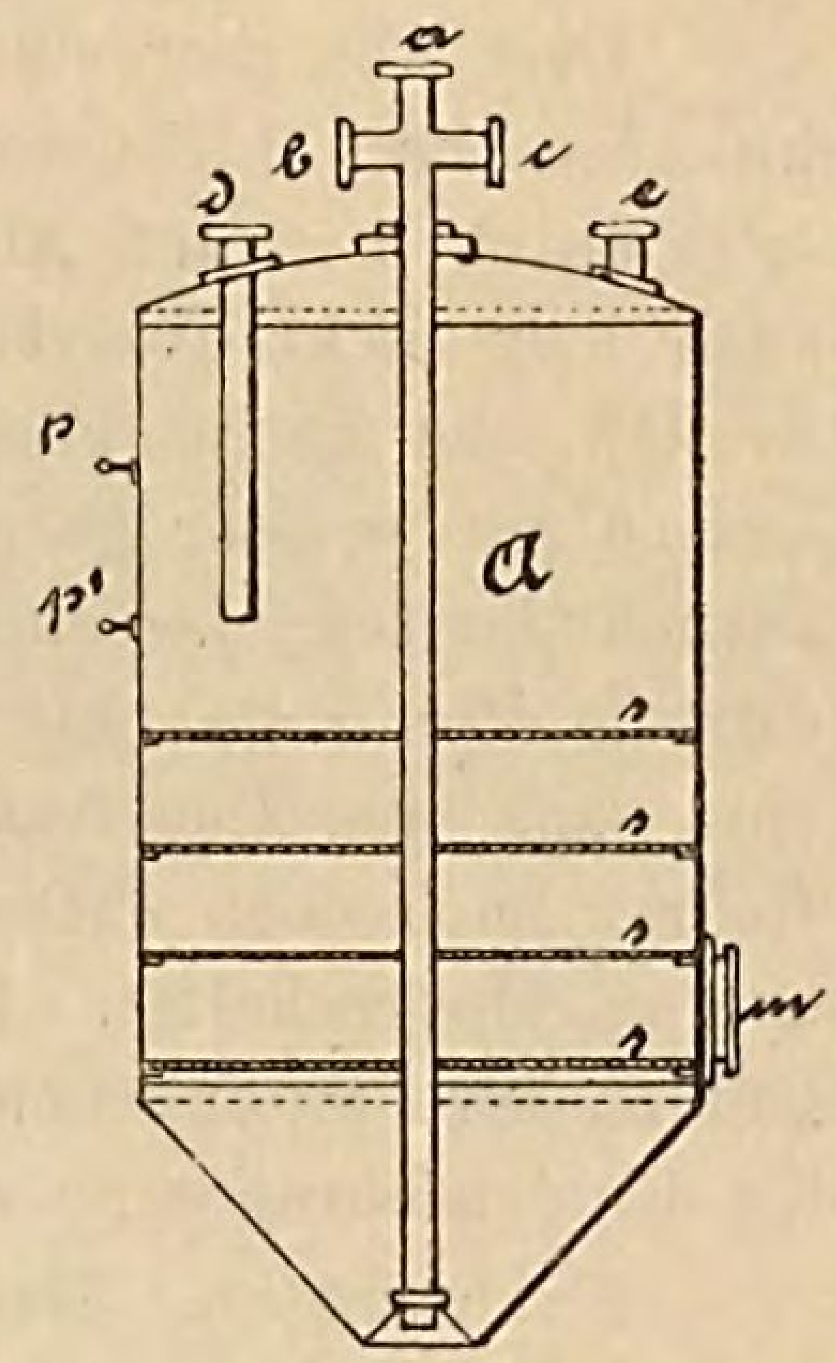


Fig. 38.

Absorber A, Fig. 38 und 39, in denen die Übersättigung der „Beschickungslauge" mit Kohlensäure und die Ausfällung des Natriumbicarbonats stattfindet. Die Kohlensäure wird — ganz wie in den Zuckerfabriken, w. s. — durch Brennen von Kalk im Koks-Schachtofen mit kurzer Flamme entwickelt, in einem Skrubber mit Wasser gewaschen und gekühlt, durch eine doppelt wirkende Saug- und Druckpumpe angesaugt und in die Absorber gedrückt. Neben dieser Kalkofenkohlensäure mit etwa 30 Vol. % CO_2 wird die durch Erhitzen des fertigen Bicarbonats entwickelte Kohlensäure (theoretisch die Hälfte

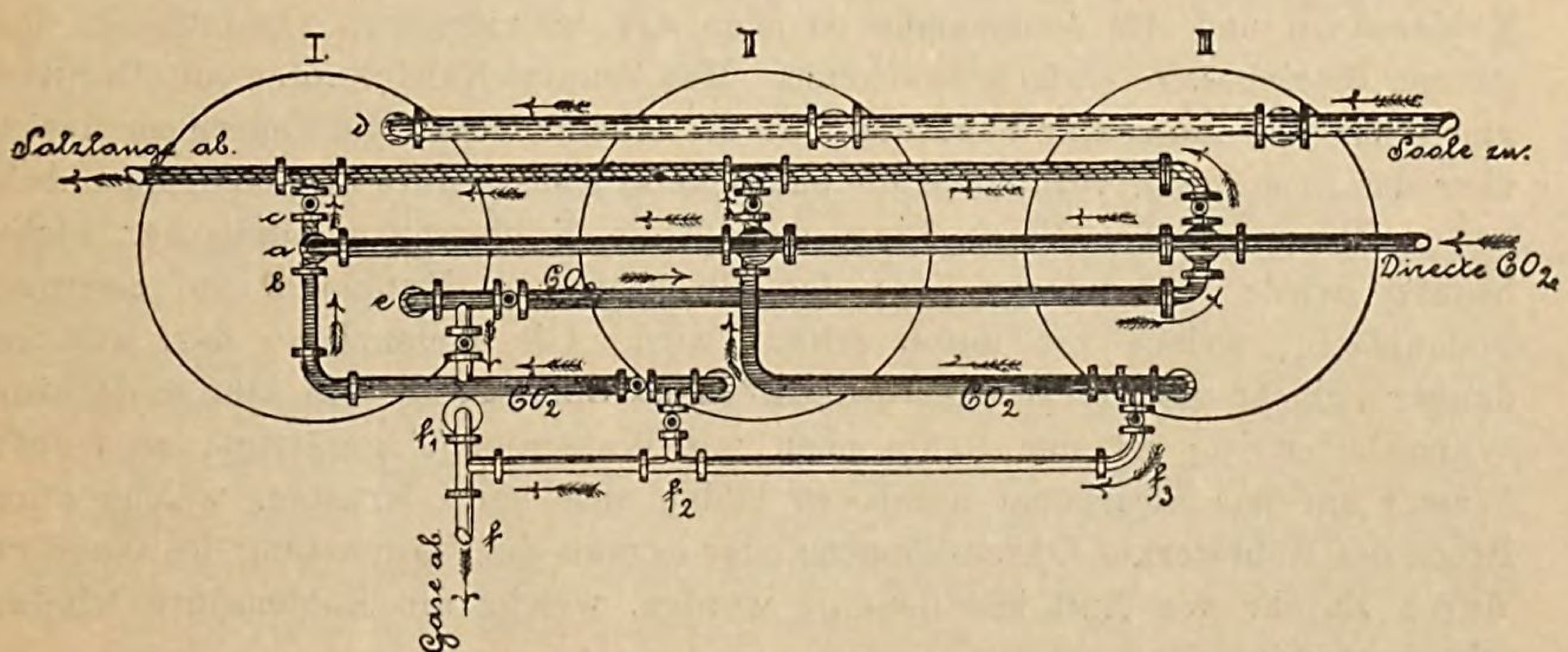


Fig. 39.

des erforderlichen) benutzt, mufs aber sorgfältig durch Waschen von dem Ammoniak befreit werden, welches sie aus dem Bicarbonat mitführt, damit die Pumpe nicht zerstört wird. Die Absorber A sind stehende, zur leichteren Reinigung unten konisch verjüngte Eisencylinder mit mehreren Siebböden, in welche durch Rohr d die ammoniakalische Sole, durch a die Kohlensäure unten eintritt, um die ganze Höhe der Füllung, durch die Siebböden aufgehalten, zu durchstreichen. Die hier frei werdende Wärme wird nur zum Teil fortgeführt, durch aufsen herabfliefsendes Kühlwasser, auch durch Innenkühlung; etwas Erwärmung der Flüssigkeit, auf etwa 40°, ist nötig, damit die Kryställchen des Bicarbonats nicht zu fein ausfallen und sich filtrieren lassen.

Drei Absorber sind zu einem System verbunden, wie Fig. 39 zeigt. Die im Absorber 1 nicht vollständig gebundene Kohlensäure entweicht aus e und tritt durch b in den Absorber 3, dann in der Richtung der Pfeile nach 2; die auch hier nicht absorbierten Gase entweichen durch f, ammoniakhaltig; sie werden, ehe sie ins Freie gelangen, in die Colonne zur Sole, und von da in andere mit Wasser gespeiste Colonnen geleitet, um namentlich das Ammoniak zurückzuhalten; das ammoniakalische Waschwasser dient zum Lösen des Steinsalzes. Wenn im ersten Absorber kein Bicarbonat mehr ausfällt (es dauert eine ganz langsame Ausscheidung noch fort), wird er ausgeschaltet, durch das Rohr c nach oben entleert, frisch gefüllt und sogleich als dritter wieder in das System eingeschaltet. Durch die zu passierenden Flüssigkeitssäulen steht die Kohlensäure unter einem Überdruck von 1—2 Atmosphären oder mehr, welchen die Kohlensäurepumpe zu überwinden hat.

Filtrieren. Der Inhalt der Absorber gelangt auf Nutschfilter, runde eiserne Kästen mit Filterboden (durchlochtes Eisenblech mit Filterzeug belegt), welche unten durch eine Luftpumpe evakuiert werden (s. Nutschen bei „Zucker“). Wenn die Lauge abgenutscht ist, wird durch ein Drehkreuz wenig kaltes Wasser aufgespritzt, welches die anhängende Lauge leicht verdrängt. Es werden nur die in den Mutterlaugen gelösten Salze ausgewaschen, das in fester Form mit dem Natriumbicarbonat ausgefällte Ammoniumbicarbonat bleibt beim Natriumbicarbonat zurück. Das Nutschen ist billiger als Ausschleudern in Centrifugen.

Das Kalcinieren des Bicarbonats mit gleichzeitiger Gewinnung der Kohlensäure und des Ammoniaks ist eine der schwierigsten Operationen des ganzen Betriebes, so einfach es scheint. Man benutzt Kalcinieröfen mit direkter und solche mit indirekter Feuerung. In ersteren streichen die Feuergase direkt über das Bicarbonat, verdünnen die entwickelte Kohlensäure und das Ammoniak und erschweren deren Verwertung, so dafs die Kohlensäure häufig gar nicht benutzt wird; in letzteren liegt das Bicarbonat in Muffelöfen auf eiserner Bodenplatte, welche von unten erhitzt wird. Die Bodenplatte darf nur in dünner Schicht vom Bicarbonat bedeckt sein, weil dasselbe ein sehr schlechter Wärmeleiter ist; ist der Raum oben mit Wasserdampf gesättigt, so tropft Wasser auf das Bicarbonat herab, es bilden sich harte Krusten, welche zum Bruch des Rührwerkes führen können; oder es mufs die Verdunstung des Wassers durch Zufuhr von Luft beschleunigt werden, welche die Kohlensäure wieder sehr verdünnt.

Die Öfen mit direkter Feuerung bestehen gewöhnlich aus mehreren übereinanderliegenden kreisrunden Chamotteplatten, rings ummauert, auf denen Rührwerke mit Schabern kreisen; oben wird Bicarbonat aufgeworfen und gelangt durch die Rührwerke allmählich nach unten; die Feuergase streichen von unten aufsteigend über die Platten hin. Einen Ofen für indirekte Feuerung zeigt Fig. 40. Das Bicarbonat wird bei H eingeworfen und auf der dicken Eisensohle A erhitzt, Kohlensäure und Ammoniak werden bei N abgesaugt; die Feuergase von der Feuerung bei K streichen unter der Sohle hin, die bei L durch Mauerwerk geschützt ist, und entweichen bei M. Durch eine sinnreiche

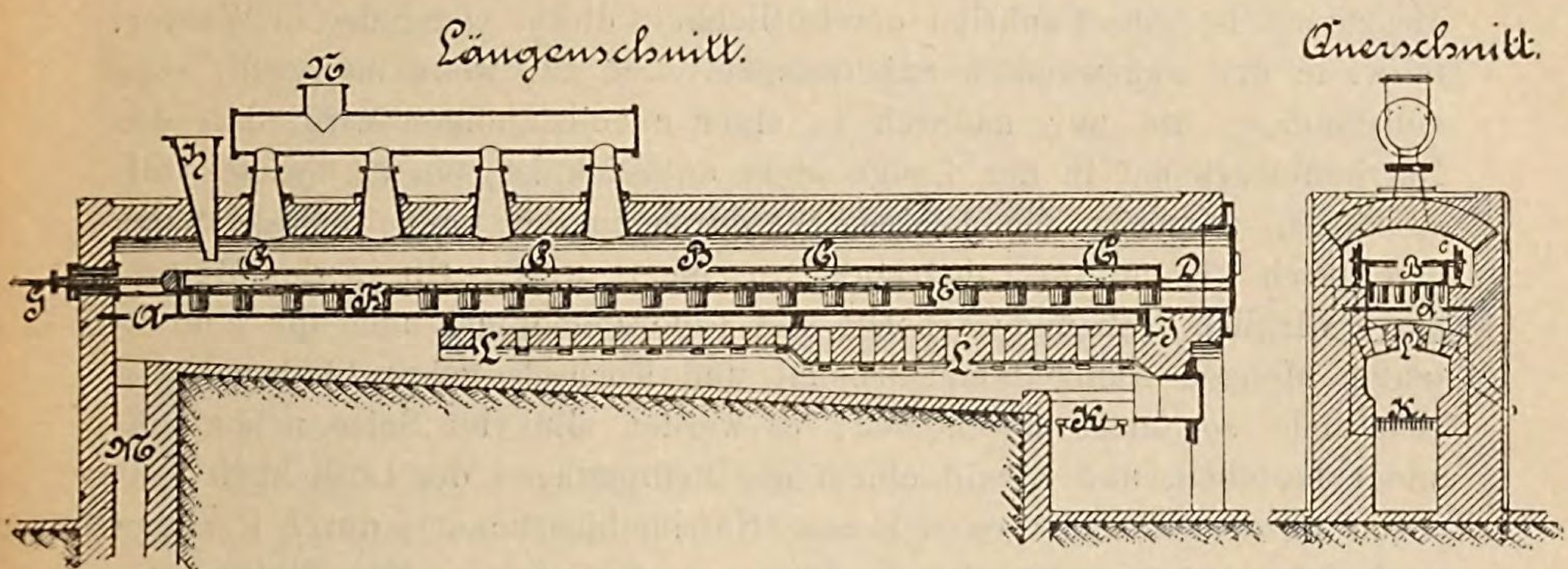


Fig. 40.

Transport- und Rührvorrichtung wird das Bicarbonat in fortwährender Bewegung gehalten und von H allmählich nach dem anderen Ende des Ofens, dem Feuer entgegen, befördert und bei J als Soda ausgeworfen. Auf Schienen D wird an der Zugstange G ein eiserner Rahmen B auf Rädern hin- und hergezogen; an dem Rahmen sind Stäbe (Krätzer) F befestigt mit dem Querschnitt Fig. 41; bei ihrer Vorwärtsbewegung nach a nehmen sie mit den stumpferen Flächen mehr Substanz mit, als mit den spitzeren Flächen bei der Rückwärtsbewegung nach b, so dafs die Soda schliefslich nach a zu, nach der Auswurfsöffnung gelangt.

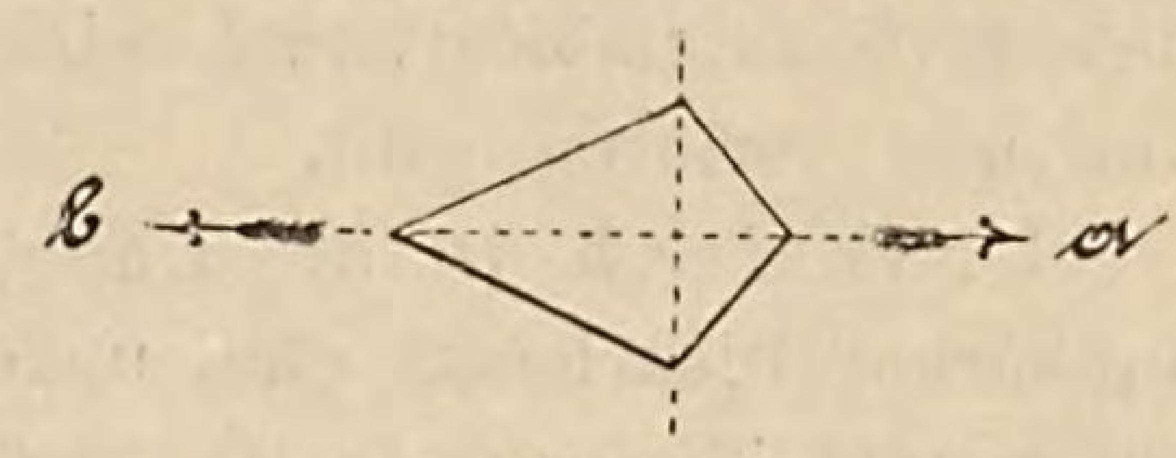


Fig. 41.

Wiedergewinnung des Ammoniaks. Die vom Bicarbonat auf dem Nutschfilter abgesaugte Lauge, die „Ablauge", welche wesentlich Chlorammonium, und gelöst gebliebenes Natriumbicarbonat, daneben noch überschüssiges Ammoniumbicarbonat oder überschüssiges Kochsalz enthält, wird in eisernen Destillierkesseln D, Fig. 37 von ähnlicher Form wie die Absorber, mit Kalkmilch gemischt und durch eingeleiteten Dampf zum Sieden erhitzt. Auch hier sind drei Kessel zu einem System verbunden; die aus Kessel 1 entweichenden Ammoniak- und Wasserdämpfe durchströmen Kessel 2 und 3, in welchen sich Lauge zumeist ohne Kalkmilch befindet, aus dieser das flüchtige kohlensaure Ammon mitnehmend, und sie vorwärmend; dann gelangen die Ammoniak- und

Wasserdämpfe in den Kühler, Fig. 37, worin Wasser verdichtet und in den Kessel D zurückgeführt wird, schliefslich nach der Colonne, worin die Aufnahme des Ammoniaks durch die Sole stattfindet. Die in den Destillierkesseln zurückbleibenden Endlaugen mit dem überschüssig zugesetzten Kalk, welcher alles Chlor des Chlornatriums als Chlorcalcium oder als Calciumoxychlorid enthalten, sind bis jetzt nicht verwertbar. Über die Versuche, Salzsäure und Chlor daraus zu gewinnen, ein von der Ammoniaksodaindustrie erstrebtes Hauptproblem, s. S. 107.

Verlauf des chemischen Prozesses. Die Umsetzung des Chlornatriums durch Ammoniumbicarbonat zu Chlornatrium und Natriumbicarbonat ist eine Funktion der Löslichkeit dieser vier Salze in Wasser, bezw. in den angewandten Salzlösungen. Sie ist, wenn man will, eine vollständige, die nur dadurch zu einer unvollständigen wird, dafs das Natriumbicarbonat in der Lauge nicht unlöslich ist; sie ist um so vollständiger, je mehr die Löslichkeit durch in der Lauge gelöste Salze und durch Temperaturerniedrigung verringert wird. Ob in der Mutterlauge wirklich Natriumbicarbonat und Chlorammonium oder die äquivalenten Mengen Ammoniumbicarbonat und Kochsalz gelöst bleiben, läfst sich nicht so leicht entscheiden; es werden alle vier Salze neben einander bestehen, und sobald einem die Bedingungen der Löslichkeit entzogen werden, scheidet es sich aus (Natriumbicarbonat); durch Erhitzen wird sich Ammoniumbicarbonat daraus verflüchtigen. Die Bildung des Bicarbonats ist nur insofern abhängig vom Druck, als eine Verstärkung des Drucks die Bindung der Kohlensäure durch das Ammoniak namentlich gegen Ende der Operation fördert.

Die Verhältnisse liegen hier ebenso wie z. B. bei der Umsetzung von Chilesalpeter durch Chlorkalium zu Kalisalpeter und Chlornatrium, jedoch mit dem Unterschiede, dafs das in den Mutterlaugen gelöst gebliebene Natriumbicarbonat nicht durch Eindampfen gewonnen werden kann und verloren geht.

Praktisch ist die Umsetzung des Chlornatriums zu festem, gewinnbarem Bicarbonat eine unvollständige, sie beträgt je nach Konzentration und Temperatur 60—80% der berechneten Menge.

Aus Vorstehendem folgt, dafs man am vorteilhaftesten mit gesättigten Kochsalzlösungen arbeitet. Kochsalz löst sich in ammonikalischem Wasser weniger als in reinem; 100 ccm für Kochsalz gesättigte Lösungen enthalten bei 15° (Schreib):

NH_3	NaCl	NH_3	NaCl
—	31,8 g	7,2 g	27,2 g
3,4 g	29,6 „	8,9 „	25,8 „
4,9 „	28,6 „	11,5 „	24,3 „
6,1 „	27,6 „	13,2 „	23,5 „

Eine für Kochsalz gesättigte Lösung, mit einem Äquivalent Ammoniak enthält bei 15° in 100 ccm: 7,8 g NH_3 und 26,8 g NaCl. Wird dieselbe mit Kohlensäure gesättigt, so entstehen 24,3 g CO_3Na_2, als Bicarbonat, und 24,5 g NH_4Cl; letzteres bleibt, bei nicht zu niedriger Temperatur (nicht unter 15°) vollständig in der Lauge gelöst, vom Natriumbicarbonat löst sich nur wenig. Man kann in dieser Lauge noch ziemlich erhebliche Mengen Kochsalz und auch noch Chlorammonium lösen, die anfangs mit Kochsalz gesättigt gewesene Beschickungslauge ist nach der Ausfällung des Bicarbonats wieder sehr lösungsfähig für Kochsalz geworden (Schreib); dadurch wird die Löslichkeit des Natriumbicarbonats noch mehr vermindert und die Ausbeute an festem Salz aus einem Volum Lauge vergröfsert.

100 g Wasser lösen Bicarbonat:

bei 0°	6,9 g	CO_3NaH,	entsprechend	4,4 g CO_3Na_2
„ 15°	8,9 „	„	„	5,6 „ „
„ 25°	10,4 „	„	„	6,5 „ „
„ 40°	12,7 „	„	„	8,0 „ „
„ 60°	16,4 „	„	„	10,3 „ „

100 ccm einer 24 g NH_4Cl enthaltenden Lauge vermögen, mit bezw. ohne Gegenwart von NaCl, nach Untersuchungen von Naumann, noch Bicarbonat zu lösen etwa:

Bei 25°		Bei 40°	
NaCl	CO_3Na_2 (als Bicarbonat)	NaCl	CO_3Na_2 (als Bicarbonat)
—	5,5 g	—	6,7 g
2 g	4,6 „	2 g	5,8 „
8 „	2,5 „	8 „	3,5 „

100 ccm einer 18 g NH_4Cl enthaltenden Lauge vermögen mit bezw. ohne Gegenwart von NaCl zu lösen, etwa:

Bei 25°		Bei 40°	
NaCl	CO_3Na_2 (als Bicarbonat)	NaCl	CO_3Na_2 (als Bicarbonat)
—	6,0 g	—	7,0 g
2 g	5,0 „	2 g	6,2 „
8 „	2,7 „	8 „	3,8 „
14 „	1,7 „	14 „	2,3 „

Demnach würden von obigen 24,3 g CO_3Na_2, welche als Bicarbonat entstehen können, in 100 ccm einer Lauge mit 24 g NH_4Cl ohne NaCl bei 25° 5,5 g = 22,6 % gelöst bleiben, bei 40° 6,7 g = 27,8 %; bei gleichzeitiger Anwesenheit von noch 8 g NaCl (d. h. bei Anwendung von 130 NaCl statt 100) unter sonst gleichen Bedingungen bei 25° 2,5 g = 10,3 %, bei 40° 3,5 g = 14,4 %.

Bei diesen Zahlen würde aber noch zu berücksichtigen sein, dafs das Volum der Lauge nach der Fällung des Bicarbonats ein etwas kleineres geworden ist. Durch Kochsalz wird die Löslichkeit des Natriumbicarbonats in höherem Grade verringert als durch Chlorammonium; und man kann durch Auflösen von Kochsalz in der gefällten Lauge noch eine erhebliche Menge von Bicarbonat zur Ausscheidung bringen. Schreib will die Zufuhr von NaCl mittels eines kleinen, mit dem Absorber verbundenen Kessels ausführen, welcher mit Steinsalz gefüllt, der in Ausfällung begriffenen Lauge so viel NaCl zuführt, als dieselbe zu lösen vermag.

Indessen darf NaCl nur in genau bemessenen Mengen dieser Lauge zugeführt werden, sonst wird man Gefahr laufen, dafs sich mit dem Natriumbicarbonat festes Chlorammonium ausscheidet; auch müfste das Steinsalz keine durch Ammoniak fällbaren oder sonstigen Verunreinigungen enthalten. Vor allem aber wird dies nachträglich zugesetzte Steinsalz nur zum geringen Teil in Bicarbonat umgesetzt, so dafs bei hohen Steinsalzpreisen und den heutigen niedrigen Sodapreisen dieser Zusatz leicht ein unrentabeler werden kann. (Steinsalz kostet in Stafsfurt etwa 0,4 Mk. für 100 kg, in Westfalen und am Rhein 1 Mk. bis 1,50 Mk.) Am rationellsten wird man arbeiten, wenn man der gesättigten Salzlösung noch so viel festes Steinsalz zusetzt, dafs nach der Ausfällung des Bicarbonats eine an Chlorammonium fast gesättigte Lösung entsteht. Natürlich mufs dann auch ein dem Mehr NaCl entsprechendes Mehr von Ammoniak angewandt werden.

Einen gröfseren Überschufs von Ammoniak (Ammoniumbicarbonat) zur Fällung zu verwenden, wird nicht vorteilhaft sein; derselbe wird zwar bei der nachherigen Destillation wieder gewonnen, ist aber unnötiger Ballast; nur wird Rücksicht zu nehmen sein auf Verflüchtigung von Ammoniumbicarbonat mit der eingeleiteten Kohlensäure und auf die geringe Menge des in fester Form mit dem Natriumbicarbonat ausgefällten Ammoniumbicarbonats. Das Ausfallen des letzteren beginnt mit dem des Natronsalzes und scheint unvermeidlich; seine Mengen betragen, sehr wechselnd, etwa 2—5 % des Natriumbicarbonats.

Die Fällung des Natriumbicarbonats erfordert längere Zeit und ist nach vollendeter Sättigung des Ammoniaks zu Bicarbonat noch nicht beendet. Offenbar entsteht aus Ammoniak und Kohlensäure in dieser Salzlösung, wie in anderen Fällen, zunächst carbaminsaures Ammon $CO<^{NH_2}_{ONH_4}$, dessen Umsetzung mit Wasser und Kohlensäure zu kohlensaurem Ammon eine gewisse Zeit erfordert, und bei niederer Temperatur länger dauert als bei höherer. Dies ist vielleicht auch der Hauptgrund, weshalb die in der Praxis erzielten Ausbeuten hinter den durch Rech-

nung gefundenen zurückbleiben; man hat nicht Zeit, die vollständige Ausfällung abzuwarten. Nach Schreib braucht man in der Praxis auf 100 CO_3Na_2 statt der äquivalenten 110 NaCl, (chem. reines = 115 käufliches Steinsalz) meist 200—220 g Steinsalz, entsprechend einer Ausbeute von 57,5—52,3 %.

Ein Teil des Verlustes kommt noch auf Rechnung des Auswaschens des Bicarbonats. Dieser Verlust ist aber bei rationellem Auswaschen sehr gering. Die die feinen dicht gelagerten Kryställchen umgebende Mutterlauge kann durch Absaugen und Aufspritzen von wenig kaltem Wasser leicht verdrängt werden.

Aufser der möglichst vorteilhaften Ausnützung des Chlornatriums kommen für den Techniker noch wesentlich in Frage: a) möglichste Ausnutzung der Apparate, insonderheit für die Ammoniakdestillation; da zur Gewinnung des Ammoniaks die Laugen gekocht werden müssen, so geben konzentriertere, ammoniakreichere Laugen billigeres Betriebs-Ammoniak als verdünntere; b) billige Kohlensäure; sie soll möglichst hochgrädig sein und das Einpressen soll zur Ersparung von Arbeit unter niedrigem Druck geschehen; c) geringer Ammoniakverlust. Man verliert jetzt nur noch 1—2 % Ammonsulfat auf 100 Soda, während noch vor wenigen Jahren 4 % ($^1/_8$ des Sodawertes, verloren wurden; die früheren Ammoniaksodafabriken waren wesentlich an zu grofsen Ammoniakverlusten gescheitert. Die Befürchtung, es könnten die vorhandenen Ammoniakquellen für die erweiterte Ammoniaksodaindustrie nicht ausreichen, hat sich durchaus nicht bestätigt; bei der Destillation der Steinkohlen in den Leuchtgasfabriken und Kokereien wird mehr Ammoniak erzeugt als man braucht, und der Preis des Ammoniaks ist seit 10 Jahren gesunken statt gestiegen.

Die Ammoniaksoda ist sehr rein, sie kommt mit 98—99 % CO_3Na_2 in den Handel und enthält nur etwas Wasser und Spuren von Chloriden, Sulfaten, auch Ammoniak und Unlösliches. Ihre Reinheit ist Veranlassung geworden, auch die kalcinierte Leblancsoda reiner in den Handel zu bringen. Die Ammoniaksoda ist nicht so dicht wie kalcinierte Leblancsoda, und ist deshalb für Ultramarin weniger geeignet, auch für Glas etwas teurer einzuschmelzen; man kann sie aber leicht dichter machen durch Aufspritzen von etwas Wasser vor dem letzten Kalcinieren.

Krystallsoda aus dem Bicarbonat herzustellen, hat insofern Schwierigkeit, als durch Kochen mit Wasser dieses nur einen Teil der halb gebundenen Kohlensäure verliert, und anderthalbfach kohlensaures Natron (Trona) in Lösung bleibt. Man pflegt den Rest der halbgebundenen CO_2 durch Zusatz von Ätzkalk zu fällen. Um gut ausgebildete Krystalle zu bekommen, mufs etwas Sulfat zugesetzt werden. Die Herstellung von Ätznatron ist leichter als aus Leblancsoda, wegen der gröfseren Reinheit

Bayerische Staatsbibliothek München

der Laugen (s. S. 83). Das rohe ammoniakhaltige Bicarbonat kommt auch als solches, von England aus, in den Handel.

Andere Methoden, Soda

darzustellen, sind in grofser Menge vorgeschlagen; es mögen einige derselben erwähnt sein.

A. Aus Kochsalz. Die Umsetzung des Kochsalzes durch Beiglätte (Scheele) in Chlorblei und Ätznatron ist unvollständig, und die Wiedergewinnung des Bleioxyds schwierig. Noch unvollständiger wirken Ätzkalk und kohlensaurer Kalk auf Kochsalz ein (s. S. 66). Ferner soll Kochsalz umgesetzt werden durch Magnesiumbicarbonat (Weldon); — durch Oxalsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure, welche aus Lösungen schwer lösliche Natronsalze fällen; — durch Glühen mit Kieselsäure und Wasserdampf; — durch Behandeln mit Schwefelammonium und Kohlensäure; dadurch wird Natriumbicarbonat gefällt, H_2S entweicht, und Chlorammonium geht in Lösung; letzteres soll durch die Leblancsodarückstände wieder in Schwefelammonium verwandelt werden.

Am ehesten verspricht Erfolg die Elektrolyse, an welcher jetzt eifrig gearbeitet wird. Man gewinnt durch Elektrolysieren einer gesättigten warmen Kochsalzlösung freies Chlor und Aetznatron; da aber dieser Prozefs bald zum Stillstand kommt, leitet man gleichzeitig CO_2 ein und scheidet das Natron als Bicarbonat aus der Lösung aus.

B. Aus Glaubersalz will man Soda bezw. NaOH herstellen mit Ätzbaryt (zu teuer); — mit Ätzkalk oder Bariumcarbonat (unvollständig).

C. Aus Schwefelnatrium mit Kohlensäure, jüngst wieder empfohlen, in Verbindung mit der Fabrikation von Permanentweifs (SO_4Ba): Schwefelbarium, durch Glühen von Schwerspat mit Kohle erzeugt, wird mit Natriumsulfat umgesetzt und die Schwefelnatriumlauge mit natürlicher CO_2 in Carbonat verwandelt; der H_2S wird mittels Fe_2O_3 zu Schwefel verbrannt (nur von örtlicher Bedeutung).

D. Aus Natronsalpeter mit kohlensaurem Kali; so wurde anfangs der Kalisalpeter künstlich erzeugt, mit Soda als Nebenprodukt. Oder aus Natronsalpeter durch Glühen mit Kohle; noch diesem unwirtschaftlichen Verfahren, bei welchem die Salpetersäure verloren geht, wird in den Salpeterfabriken des verkehrsarmen Chile noch Soda gewonnen für das Natriumsulfit, welches man zur Jodgewinnung braucht.

E. Aus Kryolith. Dies grönländische Mineral, Fluoraluminiumnatrium AlF_3, 3NaF, wurde vor 20 Jahren in beträchtlichen Mengen, auch heute noch, auf Thonerde und Soda verarbeitet (s. Alaun).

Chlor.

Die Chlorindustrie ist mit der Leblanc-Soda innig verknüpft; der Bedarf an Chlor zum Bleichen machte die Salzsäure zu einem wertvollen Nebenprodukt, heute ist sie sogar Hauptprodukt der Leblancsodaindustrie geworden (s. S. 67). Die Verwendung des 1774 von Scheele entdeckten Chlors in der Grofsindustrie wurde ermöglicht durch die Verdichtung des Gases zu einer transportfähigen Verbindung. An Stelle des auf Berthollets Anregung 1789 in Javel bei Paris durch Einleiten von Chlor in Pottaschelauge gewonnenen „Eau de Javel“ trat seit 1799 Tennants (Glasgow) fester Chlorkalk; seitdem hat sich namentlich in England eine grofsartige Chlorkalkindustrie entwickelt. Der Preis des Chlorkalks sank von 2800 Mk. die Tonne (1800) auf 100 Mk. (1878) und steht jetzt auf etwa 170 Mk.; die Produktion Englands vgl. S. 68.

Neben Chlorkalk hat von Chlorprodukten noch Bedeutung das Chlorsaure Kali ClO_3K, von welchem England 1887 7000 t erzeugte.

Die Gewinnung des Chlorkalkes zerfällt in die Darstellung des Chlors aus Salzsäure, bezw. Chloriden, und die Einwirkung des Chlors auf Kalkhydrat.

Gewinnung des Chlors.

Die Umwandlung der Salzsäure in Chlor ist ein Oxydationsvorgang, welcher leicht mittels sauerstoffreicher Verbindungen: MnO_2, PbO_2, CrO_3, MnO_4K, NO_2H, am billigsten mit Braunstein, MnO_2, vor sich geht, nach den Gleichungen:

$$MnO_2 + 4HCl_4 = MnCl_4 + 2H_2O, \qquad MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2.$$

Man läfst jetzt auf Braunstein nur Salzsäure einwirken; bei höheren Salzsäurepreisen könnte es vorteilhaft sein, die Hälfte der Salzsäure durch die äquivalente Menge Schwefelsäure zu ersetzen, wodurch die gleiche Chlormenge entwickelt, aber nicht die Hälfte der Salzsäure als Manganchlorür verloren geht, sondern Mangansulfat hinterbleibt; die Schwefelsäure würde aber der Wiedergewinnung des Mangansuperoxyds nach Weldon hinderlich sein (wenn man nicht wie jüngst vorgeschlagen, das Mangansulfat durch Chlorcalciumlauge in Manganchlorür umsetzt).

Auch der Sauerstoff der Luft vermag Salzsäure zu Chlor und Wasser zu oxydieren, wenn man Salzsäuregas zusammen mit Luft über erhitztes Kupferchlorid leitet (Deacon-Prozefs). Das Braunsteinverfahren ist das gebräuchlichste, seitdem es Weldon gelungen ist, aus den Manganchlorürlaugen vorteilhaft Mangansuperoxyd wieder zu gewinnen.

Der Braunstein (Pyrolusit) findet sich in Deutschland und sehr reichlich in Spanien und im Kaukasus; er wird aufser für Chlor noch zur Herstellung von Brom, Jod, Kaliumpermanganat, Ferromangan und in der Glasindustrie gebraucht. Aufser Mangansuperoxyd enthält er

häufig noch andere Manganoxyde, kohlensauren Kalk etc.; sein Wert für die Chlorindustrie liegt einmal in seinem „disponiblen" Sauerstoff, d. h. demjenigen Sauerstoff, welcher durch Salzsäure in die äquivalente Menge Chlor umgesetzt wird, also über Oxydul hinaus mit Mangan verbunden ist, sodann in der möglichsten Abwesenheit von Salzsäure bindenden Carbonaten und fremden Oxyden.

Da die meisten Fabriken die Wiedergewinnung des Mangansuperoxyds nach Weldon eingeführt haben, so wird das Chlor vorwiegend mit diesem „regenerierten Braunstein" dargestellt, einem feinen Schlamm von Mangansuperoxyd mit Ätzkalk verbunden, der von Salzsäure leicht zersetzt wird, so dass nur die kleinen Verluste durch natürlichen Braunstein gedeckt zu werden brauchen.

Die Chlorentwickler sind Gefäfse, aus 6 bis 8 Sandstein- oder Granitplatten zusammengesetzt, ähnlich den Salzsäureverdichtern, von 3 m Höhe und 2 m Durchmesser. Durch die Deckplatte führen mehrere Öffnungen; die eine führt den Braunsteinschlamm ein, eine zweite mittels eines Thonrohres die abgemessene Menge Salzsäure zu, eine dritte den Wasserdampf, welcher, durch ein bis zum Boden reichendes Sandsteinrohr eintretend, gegen Ende die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, eine vierte führt das Chlor mittels Thonrohr ab. Ein Hahn am Boden dient zur Entfernung der Manganchlorürlauge, welche aus den in einer Reihe aufgestellten Entwicklern in eine offene Cementrinne und durch diese in einen in Cement gemauerten Sammelbrunnen abfliefst. Für den regenerierten Weldonschlamm sind diese Entwickler leer; für natürlichen Braunstein, den man in Stücken einträgt, haben sie noch einen Sandsteinsiebboden. Auch kleinere Chlorentwickler aus gebranntem Thon sind viel in Gebrauch, Fig. 42. A ist die Einfüllöffnung für Braunstein, B die Öffnung für das austretende Chlor, C für die Salzsäure, D für Wasserdampf, E für ausfliefsende Manganlauge, F der Siebboden.

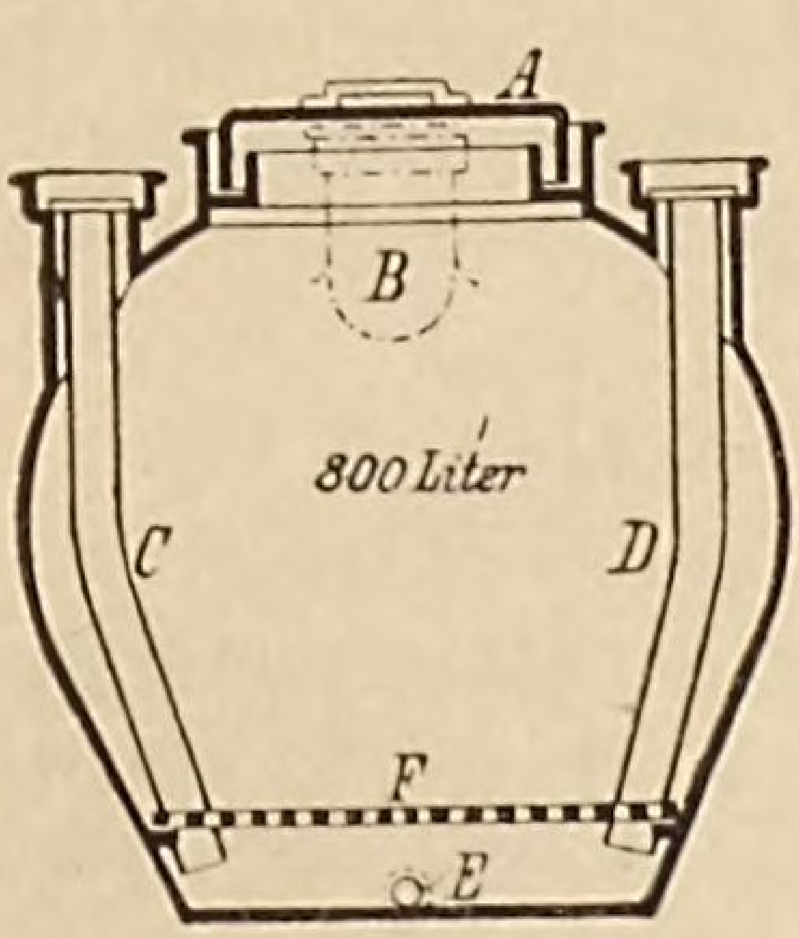


Fig. 42.

Zum Ausschalten eines Entwicklers sind die Chlorgasleitungen mit Wasserverschlufs abzusperren, am einfachsten durch die Vorrichtung Fig. 43. Zwischen Hauptleitung A und Zweigleitung B ist ein U-förmiges Verbindungsrohr mittels der Wasserverschlüsse bei cc eingeschaltet. Soll der in B mündende Entwickler ausgeschaltet werden, so wird durch das Trichterrohr e, welches unten mit Stopfen f verschlossen ist, Wasser bei d eingeführt; will man die Verbindung wieder herstellen, so wird das Wasser bei f abgelassen.

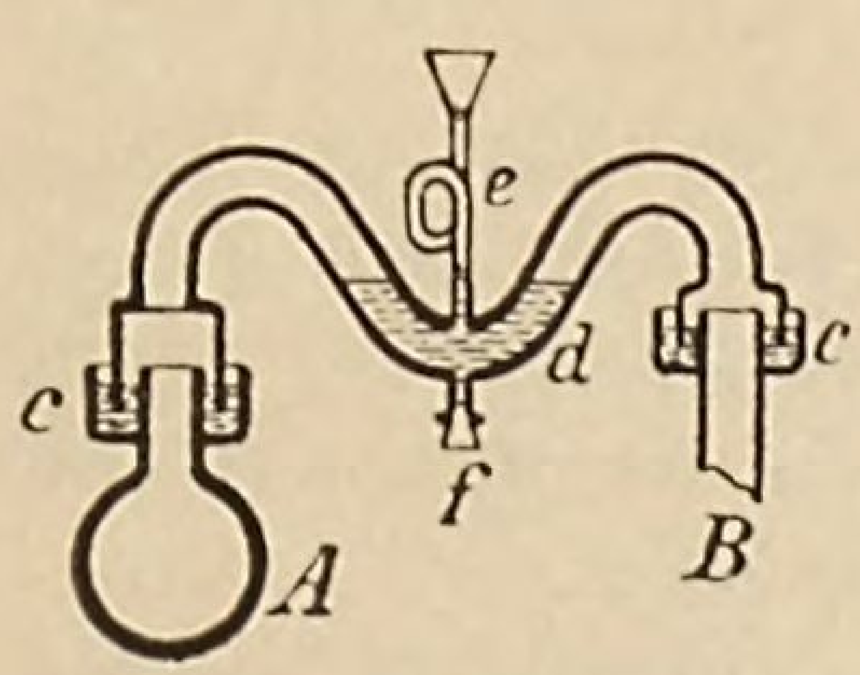


Fig. 43.

Der Entwickler wird zunächst mit Salzsäure beschickt, dann fliefst der Weldonschlamm langsam zu; sofort beginnt eine gleichmäfsige Chlorentwickelung, welche zuletzt durch Wasserdampf zu Ende

geführt wird. Ist die Salzsäure konzentriert genug (mindestens 16° Bé), so bedarf es nur eines geringen Überschusses zur vollständigen Zersetzung des Braunsteins. Bei den jetzigen hohen Salzsäurepreisen giebt man lieber etwas Braunstein als Salzsäure verloren.

Der Verlust an Braunstein, 1½—3 Teile auf 100 Chlorkalk, wird durch natürlichen Braunstein gedeckt, welchen man in besonderen Entwicklern zersetzt.

Chlorkalk, Bleichkalk.

Kalkhydrat absorbiert Chlorgas in der Kälte unter Bildung von unterchlorigsaurem Kalk, Chlorcalcium und Wasser:

$$2Ca(OH)_2 + 4Cl = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Das Reaktionsprodukt, das Gemisch von unterchlorigsaurem Kalk, Chlorcalcium und Wasser, ist Chlorkalk und enthielte, wenn der Prozefs glatt wäre, 49 % Chlor. Mit Säuren im Überschufs übergossen, giebt Chlorkalk das gesamte zugeführte Chlor wieder als freies Chlor ab:

$$Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2SO_4H_2 = 2SO_4Ca + 2H_2O + 4Cl.$$

Bei Vermeidung eines Überschusses von Säure (nicht mit Salzsäure) wird aus verdünnten Lösungen nur unterchlorige Säure frei (mit Wasserdämpfen flüchtig), deren bleichende Wirkung jenen vier Atomen Chlor gleichwertig ist; Cl_2O, bezw. $2ClOH = 4Cl$. Auch ohne Säure bleicht Chlorkalk durch Abgabe von Sauerstoff, nur langsamer.

Der Wert des Chlorkalks ist ausschliefslich von seinem Gehalt an wirksamem Chlor abhängig, der nach Obigem höchstens 49% betragen kann; in Wirklichkeit ist der technische Chlorkalk etwa 36prozentig, der im Kleinen gewonnene nicht über 40—42prozentig; es bleibt stets eine beträchtliche Menge Kalkhydrat darin unverändert. Stahlschmidt nahm an, dass der Chlorkalk auf 1 Mol. Chlorcalcium 2 Mol. basisch-unterchlorigsaures Calcium $Ca<^{OH}_{OCl}$ enthalte, oder, in binärer Formelsprache ausgedrückt, $^1/_3$ des gesamten Kalkes als Kalkhydrat. Nach Lunge enthielt aber sorgfältig bereiteter Chlorkalk z. B.:

Bleichendes Chlor	=	40,08 %	mit	31,64 CaO
Chlor als $CaCl_2$	=	1,27	„	1,00 „
Chlor als Chlorat	=	0,20	„	0,11 „
CO_2	=	1,24	„	1,58 „
			Sa.	34,3 % CaO.

Der Gesamtkalk betrug 40,7 %, mithin waren 6,4 % CaO als Hydrat, d. h. nach Abzug des Carbonats, $^1/_6$ des Ganzen vorhanden. Sicher ist aber dieses Kalkhydrat im Chlorkalk als basisches Hypochlorit und als Calciumoxychlorid gebunden, weshalb der Chlorkalk auch weniger hygroskopisch ist, als sonst nach seinem Gehalt an Chlorcalcium zu erwarten wäre.

Ob unterchlorigsaurer Kalk und Chlorcalcium als getrennte Salze

im Chlorkalk enthalten sind, oder als Doppelsalz $Ca<^{OCl}_{Cl}$ (Odling, Lunge), ist eine Frage von rein theoretischer Bedeutung; für die dualistische Formel spricht die Existenz eines Bleichlithions, dessen Zusammensetzung, da Lithion einwertig ist, nur durch die Formel $LiOCl + LiCl$ ausgedrückt werden kann. — Die Formel Muspratts und Goepners, $CaOCl_2$, nach welcher Bleichkalk kein unterchlorigsaures Salz ist, sondern ein Oxychlorid des vierwertigen Calciums, ist nicht richtig, weil aus Chlorkalk die Unterchlorige Säure in fast berechneter Menge entwickelt werden kann.

Darstellung im Grofsen. Möglichst reiner Ätzkalk wird gelöscht, so dafs das Hydrat wenig überschüssiges Wasser enthält; ganz wasserfreies Kalkhydrat absorbiert Chlor langsam, zu viel Wasser veranlafst Klumpenbildung. Der Kalk wird in Bleikammern, z. B. von 20 m Länge und Mannshöhe, auf dem Boden in 7—10 cm hoher Schicht ausgebreitet; zur Vergröfserung der Oberfläche werden Furchen hineingezogen. Der Boden der Kammern besteht meist aus asphaltierten Mauersteinen, rings mit Sandsteinen eingefafst, in denen die Bleiwände mit Decke ruhen. Besser noch, aber teurer, sind Wände aus asphaltierten (nicht geteerten) Sandsteinplatten; die Zugänge bestehen aus asphaltierten Eisenplatten, die Fugen werden mit Gummisträngen und Asphalt gedichtet. Man läfst das Chlor oben eintreten, bei geöffnetem Luftloch, welches gegenüber liegt, und schliefst dieses, wenn die Luft heraus ist. Das Chlor sinkt herab und wird verschluckt, anfangs rasch, später träge. Ein Hauptaugenmerk ist darauf zu richten, dafs die Temperatur nicht über 25° steigt, weil sonst viel Chlorat entsteht; ein Überschufs von Chlor ist im Sommer gefährlich. Man arbeitet am besten so, dafs man in eine Kammer eine genau berechnete Menge Chlorgas aus einer bestimmten Anzahl Chlorentwickler einführt und sodann zur Beendigung der Reaktion 12—24 Stunden stehen läfst (Umschaufeln des Kalkes ist nicht üblich). Um das Betreten der Kammern ohne Schädigung der Gesundheit zu ermöglichen, werden die Kammern vorher ventiliert, z. B. mit einem kräftigen Rootschen Gebläse; das abgesaugte wenige Chlorgas kann man noch zur Fabrikation von Kaliumchlorat nutzbar machen (Aufsig).

Der Chlorkalk wird in der Kammer selbst in Holzfässer verpackt und ist zum Verkauf fertig. 64 Kalkhydrat geben 100 36prozentigen Chlorkalk.

Der Chlorkalk, ein etwas backendes schwach gelbliches Pulver, hält sich nicht ganz unverändert; er verliert langsam an wirksamem Chlor, am wenigsten im Dunkeln in Fässern ($^1/_4$—$^1/_2$ % im Monat), am meisten im Sonnenlicht, unter Sauerstoffentwickelung: $CaOCl_2 = CaCl_2 + O$. Er findet Verwendung zum Bleichen, zum Desinfizieren, als Ätzbeize im Zeugdruck und zur Chloroformbereitung.

Der Gehalt des Chlorkalks wird gewöhnlich in Prozenten an wirksamem Chlor ausgedrückt; in Frankreich in Graden Gay-Lussac, welche die Liter Chlorgas ausdrücken, die aus 1 kg Chlorkalk durch Säuren entwickelt werden. Ein 36 prozentiger Chlorkalk entspricht $113^1/_2$ Gay-Lussac-Graden.

Über die Wertbestimmung des Chlorkalks, ebenso des Braunsteins s. unter Chlorometrie in Posts techn. Analyse.

Andere Chlorprodukte.

Seltener als Chlorkalk werden Bleichflüssigkeiten hergestellt, aber nur da, wo sie an Ort und Stelle verwendet werden können. Durch Einleiten von Chlor in Pottaschelösung erhält man das Bleichkali, „Eau de Javel“, mit Sodalösung das Bleichnatron, Gemische von Hypochlorit und Chlorid. Bleichnatron gewinnt man auch durch Umsetzung von Bleichkalk mit Natriumsulfat. Eine Thonerdebleichflüssigkeit wird durch Einleitung von Chlor in eine Lösung von Natrium-Aluminat gewonnen; auch durch Umsetzung einer Chlorkalklösung mit Thonerdesulfat, und Abfiltrieren des Gipses (Wilsons Bleichflüssigkeit). Die unterchlorigsaure Thonerde soll auch ohne Säure durch leichten Zerfall rasch bleichend wirken, also in neutraler Lösung. Ebenso verhält sich Bleichmagnesia, welche nur in Lösung herzustellen ist.

Die Versuche Hermites, durch Elektrolyse von Chloriden Bleichflüssigkeiten herzustellen, sind einstweilen aufgegeben worden.

Chlorsaures Kali, Kaliumchlorat ClO_3K. Chlor in heifse Lauge oder Kalkmilch geleitet, giebt neben Chlorid Chlorat:

$$6\,Ca(OH)_2 + 12\,Cl = \begin{matrix}ClO_3\\ClO_3\end{matrix}\!\!>Ca + 5\,CaCl_2 + 6\,H_2O$$

$$\text{und: } 3\,Ca(OCl)_2 = (ClO_3)_2Ca + 2\,CaCl_2.$$

Calciumchlorat ist zerfliefslich, Kaliumchlorat krystallisiert leicht aus heifsem Wasser in monoklinen Blättchen. Letzteres wird namentlich in England, auch in Deutschland (Rhenania, Kunheim) hergestellt; doch kommt neuerdings auch das leichter lösliche Natronsalz in den Handel. Es findet Anwendung zu Oxydationen, z. B. für Anilinschwarzdruck, zur Darstellung von Sauerstoff, zum Desinfizieren.

Darstellung. In gufseisernen Cylindern mit Rührwerk wird zu Kalkmilch Chlorgas geleitet, unter Rühren, bis zum Auftreten einer Rosafärbung (von Calciumpermanganat); durch die infolge lebhafter Absorption entwickelte Wärme von 40—50° entsteht Chlorat neben viel Chlorcalcium. Die neutralisierte und filtrierte Lösung wird mit Chlorkalium versetzt, worauf Kaliumchlorat auskrystallisiert; aus den Mutterlaugen gewinnt man eine weitere Krystallisation durch Eindampfen und Abkühlen mit Kältemaschinen; den Rest ($^1/_4$ des Chlorats) kann man durch Zersetzung mit Salzsäure noch als Chlor nutzen. Zuweilen läfst sich Kalkmilch vorteilhaft durch Magnesiamilch ersetzen. Das rohe Chlorat wird aus heifsem Wasser umkrystallisiert, es kommt frei von Chlorid in den Handel. — Zu 1 Teil Kaliumchlorat ist etwa siebenmal soviel Chlor erforderlich als für 1 Teil Chlorkalk; von dem eingeleiteten Chlor gehen theoretisch $^5/_6$, in Wirklichkeit noch mehr, in die fortfliefsenden Laugen.

Gall und Montlaur stellen Chlorsaures Kali durch Elektrolyse von Chlorkalium her, bei bestimmter Temperatur, wobei das Chlorat aukrystallisiert:

$$KCl + 3H_2O = KClO_3 + 6H.$$

Das wegen seiner leichten Löslichkeit für viele Zwecke vorgezogene Natronsalz $NaClO_3$ wird aus dem Kalisalz mittelst Kieselfluorwasserstoffsäure gewonnen.

Wiedergewinnung des Braunsteins nach Weldon.

Die Aufarbeitung der aus den Chlorentwicklern abfliessenden Manganchlorürlaugen war, abgesehen von dem Verlust an Braunstein, dessen Preis mehr und mehr stieg, notwendig wegen der argen Belästigung der Umgebung durch ihren Chlor- und Salzsäuregehalt. Laming schlug 1842 vor, mit Kreide daraus Mangancarbonat zu fällen, und mit letzterem Leuchtgas zu entschwefeln (dafür jetzt Eisenoxyd); P. W. Hofmann wollte ihre Aufarbeitung (in Dieuze) mit derjenigen der Sodarückstände verbinden. Lange bekannt ist, dass weifses Manganoxydulhydrat sich an der Luft zu braunem Manganoxydhydrat oxydiert; Dunlop zeigte, dafs Mangancarbonat, aus Manganchlorürlösungen mit Kreide unter Druck gefällt, beim Glühen an der Luft sogar bis Mn_3O_5 ($= 2Mn_2O, MnO$) oxydiert werden kann. Eine vollständige und rasche Oxydation bis zum Superoxyd gelingt, wie Weldon 1866 zeigte, bei Gegenwart von Basen, z. B. von Kalkhydrat. Das Prinzip von Weldons Verfahren ist folgendes: Neutralisation der sauren Manganlauge zur Entfernung des Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 etc.; Fällen mit überschüssigem Kalk, sodafs der Niederschlag aus 2 Mol. $Mn(OH)_2$ und 1 Mol. $Ca(OH)_2$ besteht; Einblasen von Luft und Trennung des Mangansuperoxyd-Calciumoxyds von der Chlorcalciumlauge, welch letztere fortfliefst.

Weldons von vornherein technisch vollkommenen, in den meisten Fabriken eingeführten Apparat giebt Fig. 44.[1]) Die aus den Chlorentwicklern A in das Sammelbassin B (vergl. S. 100) laufenden Laugen werden hier mit CO_3Ca fast neutralisiert, durch die Pumpe C in die eisernen Absetzkästen D gehoben, woraus die klare Manganchlorürlösung (mit den Waschwässern) in die eisernen Oxydationstürme E von 10 m Höhe und 2 m Durchmesser gelangt. Hierin wird sie durch Dampf auf 55° erhitzt, dann aus F Kalkmilch — welche in GH bereitet und durch die Pumpe J gehoben wird — in bestimmter Menge zugeführt und durch das Doppelgebläse K mit Windkessel L, durch ein auf den Boden des Turmes reichendes, in viele Öffnungen ausmündendes Rohr Luft eingeblasen. Der Fortgang der Oxydation wird durch öftere Probenahme und Titrieren des sich mehr und mehr schwärzenden Schlammes mit Eisenoxydullösung und Kaliumpermanganat beobachtet. Gegen Ende kommt die „Beendigungslauge" hinzu, d. h. so viel Manganchlorürlösung, bis kein Mangan mehr ausgefällt wird. Es gilt, ein möglichst kalkarmes Mangansuperoxyd zu bekommen; ein Schlamm von der Zusammensetzung MnO_2, CaO giebt mit 6HCl 2 Chlor;

[1]) Nach Lunge.

ein solcher von $2 MnO_2$, CaO dagegen mit 10 HCl 4 Chlor. Im günstigsten Falle erzielt man die Verbindung $2 MnO_2$, CaO, sog. „sauren manganigsauren Kalk“ (ohne Kalk $Mn_2O_3 = MnO_2$, MnO), so dafs auf 1 Mol. $MnCl_2$ der Lauge $1^1/_2$ Mol $Ca(OH)_2$ zugesetzt werden müssen. Eine Oxydation dauert 4—5 Stunden, ein tüchtiger Arbeiter überwacht die ganze Regeneration einschliefslich der Schlammprüfung. Zuweilen fällt die „Charge“ statt schwarz rot aus, infolge Bildung

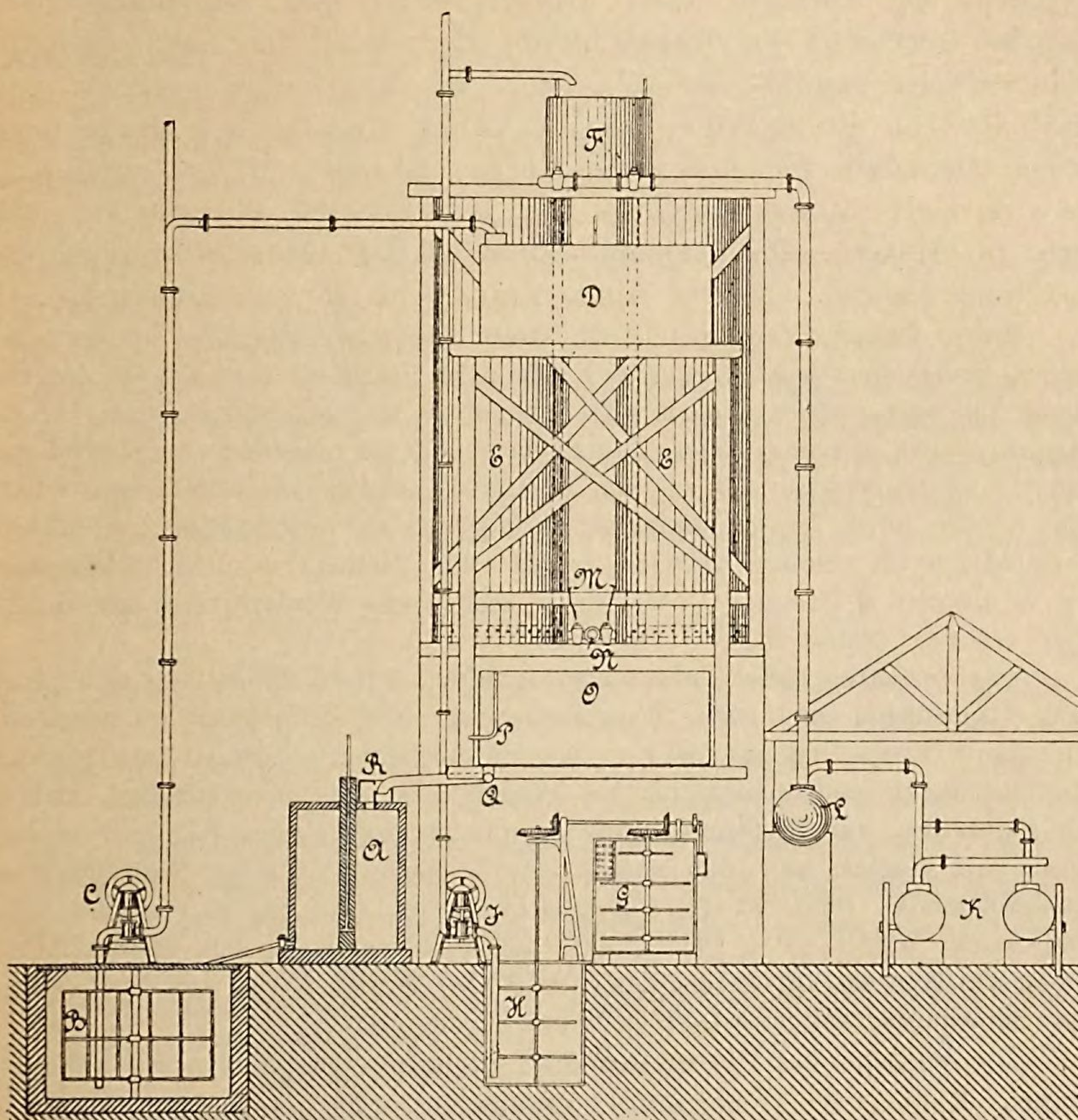


Fig. 44.

von Mn_3O_4, oder bei zu raschem Kalkzusatz und zu hoher Temperatur entsteht eine „steife“ Charge, Fehler, welche schwer zu verbessern sind. Merkwürdigerweise ist zum Gelingen der Oxydation die Gegenwart von Chlorcalciumlauge erforderlich.

Der ganze Niederschlag, „Weldonschlamm“, gelangt aus dem Turm durch MN in das Schlammklärbassin O, von wo die Chlorcalciumlauge mit 70% des Gesamtchlors abgehoben und fortgelassen wird, während der Schlamm gewaschen durch QR in die Chlorentwickler fliefst.

Deacons Chlorgewinnung.

Beim Mangan-Weldon-Prozefs gehen etwa 70 % der angewendeten Salzsäure mit der Chlorcalciumlauge verloren. Das Verfahren von Deacon, richtiger Hurter und Deacon, (seit 1870) verspricht, alles Chlor der Salzsäure nutzbar und den Braunstein entbehrlich zu machen, durch Oxydation der Salzsäure mittels Luftsauerstoff. Diese Oxydation findet statt bei Gegenwart von Kupferchlorid oder -sulfat (aus Sulfat entsteht dann teilweise Chlorid), bei 375—400°. Die Kupfersalze beteiligen sich nicht aktiv an der Reaktion; man kann mit einer kleinen Menge derselben theoretisch unendlich grofse Mengen Salzsäure mit Luft oxydieren, sie wirken als „Kontaktsubstanz", d. h. man weifs ihre Wirkung bis jetzt nicht zu erklären. Die Reaktion beginnt bei 204°, über 427° verflüchtigt sich Kupferchlorid. Andere Stoffe wirken schlechter als Kupfersalze.

Hurter-Deacons Verfahren ist in vielen englischen Fabriken, in Deutschland z. B. bei der Rhenania und bei Kunheim im Betriebe. Zerschlagene Ziegelsteine von Nufsgröfse werden mit Kupferchloridlösung getränkt und getrocknet, dann in einen eisernen, innen ausgemauerten Zersetzungsturm auf Zwischenlagern lose geschichtet; das aus den Sulfatöfen entweichende Salzsäuregas wird, ohne vorher durch Wasser absorbiert zu werden, mit Luft gemischt, in diesen Zersetzungsturm geleitet, nachdem es, da seine Temperatur nicht hoch genug ist, in eisernen U-förmigen Überhitzern, ähnlich den Winderhitzern der Hochöfen, auf 400° erhitzt ist.

Das Verfahren bietet viele Schwierigkeiten, welche im Grofsen noch nicht ganz überwunden sind. Die Temperatur von 400° ist schwer festzuhalten, Flugstaub (Eisensulfat und Chlorid) und die mitgeführte Schwefelsäure machen die Thonstücke bald unwirksam, die Oxydation ist eine unvollständige, sodafs der Chlorstrom zur Entfernung der unverändert gebliebenen Salzsäure Kokstürme mit Wasser, und zum nachherigen Trocknen solche mit Schwefelsäure passieren mufs. Dann ist das Chlorgas durch Stickstoff etc. so verdünnt (das Gas enthält nur 8—10 % Chlor), dafs damit Chlorkalk in den gewöhnlichen Kammern nicht erzeugt werden kann, wohl aber eignet es sich zur Herstellung von chlorsaurem Kali und wird dazu überall angewendet.

Die Vorzüge des Hurter-Deacon-Verfahrens (Ersparnisse an Arbeitslöhnen, Kohlen, Kalk, Salzsäure, Braunstein) sind so erheblich, dafs an seiner Vervollkommnung eifrig gearbeitet wird und seine weitere Verbreitung sicher ist. Man versucht andere Chlorkalkkammern zu konstruieren, in denen auch ein verdünntes Chlorgas rasch vom Kalkhydrat aufgenommen wird, z. B. Etagenkammern mit durchlochten Böden, so dafs die Gase durch den Kalk streichen müssen, oder drehbare Cylinder, oder mehrere übereinander liegende Cylinder, in welchen der Kalk dem Chlorstrome entgegen durch Schnecken fortbewegt, gleichzeitig umgerührt und schliefslich unten als fertiger Chlorkalk ausgeworfen wird (Rhenania). Die Schwierigkeit liegt hier im Material.

Ferner ist man bemüht, ein stärkeres und reineres Chlorgas her-

zustellen. Die Rhenania absorbiert die aus den Sulfatöfen kommenden, durch Flugstaub und Schwefelsäure verunreinigten Gase zunächst in üblicher Weise mit Wasser und entwickelt aus der Lösung durch Mischen mit 60grädiger Schwefelsäure und Einblasen von Luft ein reines Gas für den Deacon-Prozefs. Von der ursprünglichen Einfachheit geht leider dadurch viel verloren.

Ein Chlorgas von 12—20% stellen De Wilde und Reychler in folgender Weise aus Salzsäure her. Ein Gemisch von Chlormagnesium und Chlormangan, dem zur Verhinderung des Schmelzens noch Magnesiumsulfat zugesetzt wird, giebt bei schwacher Rotglut im Luftstrom sämtliches Chlor als solches ab und verwandelt sich in Magnesiummanganit $Mg_3Mn_3O_8$:

$$3\,MgCl_2 + 3\,MnCl_2 + 8\,O = Mg_3Mn_3O_8 + 12\,Cl.$$

Das Manganit giebt bei schwächerer Hitze mit Salzsäuregas wieder die wasserfreien Chloride:

$$Mg_3Mn_3O_8 + 16\,HCl = 3\,MgCl_2 + 3\,MnCl_2 + 8\,H_2O + 4\,Cl, \text{ u. s. f.}$$

Schlösing u. A. wollen ein starkes Chlorgas durch Einwirkung von Salzsäure und Salpetersäure auf Braunstein herstellen. Die eigentliche Rolle der Oxydation würde hier der Salpetersäure zufallen, deren Reduktionsprodukte durch Luft und Wasser nach bekannten Methoden leicht wieder zu Salpetersäure oxydiert werden können. Durch Erhitzen des Mangannitrats wird das Superoxyd regeneriert.

Chlor aus Chlorcalcium und Chlormagnesium.

Mit der Entwickelung der Ammoniaksoda-Industrie innig verknüpft ist das Problem, Chlor und Salzsäure aus den Chlorcalcium- oder Chlorammonium-Abfalllaugen dieser Industrie herzustellen. Die vielen im letzten Jahrzehnt von Solvay und seinen Mitarbeitern genommenen Patente beweisen die grofse Rührigkeit auf diesem vielversprechenden Gebiete. Solvay will z. B. Chlor durch Glühen von Chlorcalcium mit Kieselsäure oder Thon im Luftstrom herstellen. Mond leitet Chlorammoniumdämpfe über Nickeloxydul (oder MnO, MgO, Fe_2O_3), wodurch NH_3 abgespalten und $NiCl_2$ gebildet wird; $NiCl_2$ soll durch Luft in NiO und Chlor zerlegt werden. Brauchbare Ergebnisse haben diese Versuche bisher nicht geliefert.

Andererseits laden die 1½ Mill. DCtr. Chlormagnesium, welche aus den Stafsfurter Salzen jährlich unbenutzt mit den Endlaugen fortfliefsen (S. 119), zu einer Verwertung für die Chlorindustrie dringend ein. Chlormagnesium zersetzt sich verhältnismäfsig leicht beim Eindampfen der wässerigen Lösung unter Abgabe von Salzsäure, doch geht nur etwa die Hälfte des Chlors als Salzsäure fort, während ein wasserarmes Magnesiumoxychlorid zurückbleibt. Dieses läfst sich im Dampfstrom vollständig in Salzsäure und Magnesia zerlegen. Andererseits giebt wasserfreies Magnesiumchlorid oder -oxychlorid, im Luftstrom geglüht, Chlor als solches ab, aber nur dann vollständig, wenn es nicht schmilzt, sondern porös bleibt.

Diese Prozesse sind zuerst von Weldon-Péchiney in Salindres (Südfrankreich) im Grofsen aufgeführt worden, zur Verwendung der Mutterlaugensalze der dortigen Meersalinen (S. 62).

Die Chlormagnesiumlauge wird bis zu 50% eingedampft und mit Magnesiumoxyd vermischt, wodurch ein weniger leicht schmelzendes, weiter zu entwässerndes Magnesiumoxychlorid entsteht. Dieses wird, noch etwas wasserhaltig, in nufsgrofsen Stücken in einen durch Generatorgase vorher zum Glühen erhitzten Ofen eingetragen und Luft hinübergeleitet. 40% des Chlors entweichen als solches, 35% als Salzsäure; letztere wird als Flüssigkeit von 12° Bé verdichtet. Das anfangs 8—9, zuletzt nur 1 prozentige Chlorgas dient zur Fabrikation von chlorsaurem Kali.

Gröfsere Aussichten auf Erfolg haben die Stafsfurter Fabriken mit ihren ähnlichen Versuchen, weil sie sich an der Quelle des Chlormagnesiums befinden; sie allein könnten ganz Europa mit Chlorkalk versorgen. Gleichzeitig benutzen sie die Magnesia zur Pottasche-Fabrikation.

In Neu-Stafsfurt wird Chlormagnesium in einem nach den Patenten Heinzerling & Schmidt konstruierten Muffelofen mit mehreren terrassenförmig über einander liegenden Sohlen zerlegt. Die vorher eingedickte Chlormagnesiumlauge wird auf der obersten Sohle der Muffel zur Trockne gebracht, dann auf die folgenden Sohlen der Muffel gekrückt und hier bei stärkerer Hitze durch eingeführten Wasserdampf oder durch Luft in Magnesiumoxyd und Salzsäure bezw. Chlor zersetzt. Die Heizung der Muffel erfolgt von einer Treppenrostfeuerung aus, durch die die Muffel oben und unten umspülenden Feuergase, welche sich mit dem Chlorstrom nicht mischen dürfen. Die Umsetzung soll vollständiger sein als bei Péchiney; die Behandlung dieses Chlorgases ist dieselbe wie beim Deacon-Chlor. Es kommen bereits Salzsäure und Chlorkalk, nach diesem Verfahren dargestellt, in den Handel.

Auch Solvay hat sich neuerdings dem Chlormagnesium zugewendet und will nach einem Patent von 1889 ein wasserfreies Chlormagnesium ohne Verlust an Salzsäure durch Eindampfen im getrockneten Luftstrome herstellen und aus diesem sodann in geschmolzenem Zustande durch Einblasen von Luft reines und hochprozentiges Chlor von 15—20% gewinnen. Solvay hat bereits Bedacht genommen, den Kalk für die Zerlegung der Chlorammoniumlaugen bei seiner Sodafabrikation durch Magnesia zu ersetzen, um auf diese Weise beide Industrieen wieder zu verknüpfen, und das Chlor seines Kochsalzes und seine Endlaugen nutzbar zu machen.

Andere Patente versuchen die Schwierigkeit des Entwässerns des Chlormagnesiums dadurch zu heben, dafs sie die anfangs entweichende Salzsäure (nachdem die Hauptmenge des Wassers fort ist) zum Chlormagnesium zurückführen, um so ein oxydarmes wasserfreies Magnesiumchlorid zu gewinnen.

Seit einiger Zeit kommt auch Chlorkalk in den Handel, welcher durch Elektrolyse von Chloralkalien erzeugt wird. S. 98.

Kalisalze.

Litt.: Precht, Die Salzindustrie von Stafsfurt 1891. Pfeiffer, Kaliindustrie; Vieweg & Sohn 1887.

Die Kalisalze, den Natronsalzen sehr ähnlich, hatten bis vor 80 Jahren eine fast gröfsere Bedeutung als diese, sowohl für Seife wie für Glas, weil die Pottasche aus der Asche der Landpflanzen leichter zu beschaffen war als die aus Seepflanzenasche gewonnene Soda. Die künstliche Soda hat dann, weil billiger und reiner als Pottasche, die Kalisalze, mit Ausnahme des für Schiefspulver unentbehrlichen Kalisalpeters, sehr zurückgedrängt, bis seit den 60er Jahren die Industrie der Kalisalze durch die Auffindung des Stafsfurter Salzlagers wieder einen sehr bedeutenden Aufschwung genommen hat.

Während der Krimkriege trat ein fühlbarer Mangel an Kalisalpeter ein; der aus Indien, Ägypten und europäischen Salpeterplantagen stammende deckte den Bedarf nicht mehr, so dafs aus südamerikanischem Natronsalpeter künstlicher „Konversionssalpeter“ hergestellt werden mufste, teils mittels Holz-Pottasche, teils mittels des aus Strandpflanzenasche (neben Jod) und aus Schlempekohle (neben Pottasche) gewonnenen Chlorkaliums.

1861 kam das erste Stafsfurter Chlorkalium in den Handel und verdrängte zunächst das Chlorkalium der Strandpflanzen, deren Verarbeitung nun die wesentlich erhöhten Jodpreise decken mufsten; ferner blieb die mit vielen Hoffnungen begonnene Verarbeitung der Meersalzlaugen auf Chlorkalium in den Anfängen stecken; und ebenso wurden die damals begonnenen Versuche, aus Kalisilicaten: Orthoklas, Kaliglimmer, Leucit etc. lösliche Kalisalze herzustellen, in den ersten Keimen erstickt. — Das Stafsfurter Chorkalium verdrängte alsbald auch den indischen Salpeter fast ganz aus Europa, statt dessen aus Chilesalpeter künstlichen Kalisalpeter liefernd, dessen Preis von 96 Mk. für 100 kg (1859) auf 48 Mk. (1866) herabging.

Dann ist Chlorkalium, nach Leblanc in Sulfat und Carbonat umgesetzt, mit der natürlichen Pottasche in Wettbewerb getreten, ohne diese indessen entbehrlich gemacht zu haben; neben der künstlichen Pottasche werden immer noch grofse Mengen Kaliumcarbonat aus Holzasche und Schlempekohle (dem Glührückstand der Rübenmelasse) und kleinere Mengen aus Wollschweifs gewonnen.

Aber der Verbrauch von Kaliumcarbonat steigt mehr und mehr mit seinem sinkenden Preise; Kaliseifen und Kaligläser werden wieder mehr geschätzt. Für eine grofse Zahl technisch wichtiger Kalisalze ist das Carbonat Ausgangsstoff, so für Kalium-Chromat, Permanganat, Ferrocyankalium, Jodkalium (für Chlorat dient KCl), Salze, in denen das Alkali Nebensache neben der Säure ist, in denen man das Kali dem Natron wegen der besseren Krystallisierbarkeit der Kalisalze vorzieht.

Eine ganz hervorragende Bedeutung hat das Stafsfurter Chlorkalium, ebenso der Stafsfurter Kainit und das daraus gewonnene Kaliumsulfat, als künstliches Düngemittel bekommen. Die Pflanze bedarf des Kalis als eines wichtigen mineralischen Nährstoffes; und es hat sich in den meisten Kulturländern die Düngung mit Kalisalzen als sehr vorteilhaft erwiesen nicht allein für Baumwolle, Tabak und andere Kalipflanzen, sondern auch für Getreide und Gräser. In Deutschland wird hauptsächlich Rohkainit, auch Carnallit, im Auslande dagegen der billigeren Fracht wegen das kalireichere Chlorkalium vorzugsweise als Dünger verwendet.

Statistisches. Die Produktion an Chlorkalium betrug vor 1860 etwa 43 000 DCtr., davon aus Strandpflanzen 27 000 DCtr., aus Schlempekohle 12 000 DCtr., aus Meerwasser 4 000 DCtr.

Die Stafsfurter Industrie erzeugte aus Carnallit 1891 (ähnlich im Mittel der letzten Jahre):

1 342 000 DCtr. Chlorkalium, auf 80% berechnet,

im Wert von etwa 18 Mill. Mk. Davon wurden 1891 nach Gehe & Co. verwendet:

	im Inlande	im Auslande
für Pottasche	199 500 DCtr.	15 300 DCtr.
„ Salpeter	193 000 „	202 600 „
„ Chromat, Chlorat, Alaun etc.	32 500 „	191 500 „
„ die Landwirtschaft	13 000 „	494 300 „
Summa	438 000 DCtr.	903 700 DCtr.

Der Verbrauch für Kalisalpeter geht seit der Einführung des rauchlosen Pulvers zurück, dagegen hat der für die Landwirtschaft im Auslande sehr erheblich zugenommen.

Stafsfurter Kaliindustrie.

Chlorkalium und Kaliumsulfat.

In Stafsfurt, einem Städtchen südwestlich von Magdeburg, 1850 mit 2000 Einwohnern, jetzt mit 20 000, waren schon im 13. Jahrhundert Salzsolen bekannt, welche im 16. und 17. Jahrhundert viel Salz, Kochsalz, lieferten. 1857 erschlossen zwei preufsische Schächte, von der Heydt und Manteuffel, das gewaltige Steinsalzlager (s. S. 61), in dessen obersten Schichten Rose und Rammelsberg den hohen Kaligehalt fanden. Das Salzlager erstreckt sich nordwestlich von Stafsfurt weit in die norddeutsche Tiefebene; bei Vienenburg, Thiede (Braunschweig), am Huy

und bei Jessenitz (Mecklenburg) hat man Steinsalz mit oben liegenden Kalisalzen erbohrt und Bergwerke angelegt. Die oberen kalihaltigen Salze, anfangs als unbrauchbare „Abraumsalze“ weggeworfen, wurden zuerst von Frank 1861 und von Vorster und Grüneberg 1864 auf Chlorkalium verarbeitet, heute beschäftigt Stafsfurt mit den benachbarten Leopoldshall (anhaltinisch), Neu-Stafsfurt, Aschersleben, Westeregeln etc. in 21 fiskalischen und privaten Schächten gegen 4500 Arbeiter; die geförderten Salze werden in einigen dreifsig Fabriken mit ca. 2000 Arbeitern verarbeitet.

Über die Förderung sämtlicher Kalirohsalze bestehen Konventionen (seit 1879); auch der Verkauf der aus denselben hergestellten Erzeugnisse: Chlorkalium, Kaliumsulfat, Kaliummagnesiumsulfat, Kieserit, Glaubersalz, Brom und Chlormagnesium ist durch Verträge geregelt. Zu den älteren Bergwerken des preufsischen und anhaltischen Fiskus in Stafsfurt und Leopoldshall, den Werken Aschersleben, Westeregeln, Neu-Stafsfurt und Ludwig II. sind in den letzten Jahren hinzugekommen: Vienenburg, Bernburg (Solvayhall) und Thiede; demnächst eröffnet werden Wilhelmshall (am Huy) und Jessenitz.

Von den Abraumsalzen haben hervorragende Bedeutung nur der Carnallit $KCl, MgCl_2, 6H_2O$; und der Kainit $SO_4K_2, SO_4Mg, MgCl_2, 6H_2O$; neben Steinsalz $NaCl$. Andere Mineralien des Salzlagers sind: Sylvinit KCl mit $NaCl$; Kieserit SO_4Mg, H_2O; Anhydrit SO_4Ca; Polyhalit $SO_4K_2, SO_4Mg, 2SO_4Ca, 2H_2O$; Tachhydrit $CaCl_2, 2MgCl_2, 12H_2O$; Schönit $SO_4K_2, SO_4Mg, 6H_2O$; Boracit $6MgO, 8B_2O_3, MgCl_2$ u. a. m.

Die Gesamtförderung beträgt etwa 8,5 Mill. DCtr. Carnallit und $4^1/_2$ Mill. DCtr. Kainit (nebst Sylvinit und Schönit); letzteres wird zu $^7/_8$ als solches für die Landwirtschaft abgesetzt, der Rest wird auf Kalium-Magnesiumsulfat und Kaliumsulfat verarbeitet. An Steinsalz fördert man jetzt jährlich 3 Mill. DCtr.

Bemerkenswert ist das Vorkommen von Boracitknollen im Steinsalz, welche auf Borsäure verarbeitet werden. Der beim Carnallit abfallende Kieserit findet namentlich in England Anwendung für Bittersalz; oder man setzt ihn, in Wasser gelöst, mit Kochsalz in Glaubersalz um. Die letzten Mutterlaugen des Carnallits liefern Brom.

Die Förderung geschieht durch Schiefsarbeit mit Sprengpulver aus Tiefen von 200—400 m. Früher liefs man 60 % als Pfeiler stehen; heute wird mehr abgebaut, die Hohlräume müssen aber durch die Rückstände und durch aus tieferen Schächten besonders gefördertes Steinsalz wieder ausgefüllt werden, um den drohenden Einsturz des Erdreichs zu verhindern.

Verarbeitung des Carnallits auf Chlorkalium. Der

Carnallit bildet weifse oder meist von Eisenoxyd rötlich gefärbte Krystallmassen, welche zerfliefslich sind. Er kann aus einer gesättigten, mindestens 25prozentigen, Chlormagnesiumlauge unzersetzt umkrystallisiert werden; mit Wasser zerfällt er in leicht lösliches Chlormagnesium und schwerer lösliches Chlorkalium; letzteres krystallisiert aus einer heifs gesättigten Lösung reichlich aus, im Gegensatz zu Chlornatrium. Vom KCl lösen 100 Wasser bei 100°: 56,6 Teile, bei 20°: 34,7 Teile, bei 0°: 28,5 Teile.

Der in Stafsfurt geförderte Rohcarnallit besteht im Mittel aus:

55 % Carnallit
26 % Steinsalz
17 % Kieserit
2 % Anhydrit mit Thon.

mit 15 % KCl. Auf vielen Werken wird aber auch ein an Chlorkalium reicherer Rohcarnallit gefördert.

Zur Verarbeitung desselben kann man ihn a) mit einer heifsen konzentrierten Chlormagnesiumlauge ausziehen, welche wesentlich Carnallit löst und beim Erkalten reinen Carnallit ausscheidet; diesen dann durch Wasser zerlegen. Oder den Rohcarnallit b) mit einer, weniger als 25 % $MgCl_2$ enthaltenden Lauge ausziehen, so dafs beim Erkalten sich unmittelbar Chlorkalium ausscheidet. Letzteres Verfahren ist jetzt das allgemein übliche.

Der Rohcarnallit wird in walnufsgrofsen Stücken mit einer für Steinsalz gesättigten Rohlauge, welche aus verschiedenen Mutterlaugen der Fabrikation, auch solchen aus der Kainitverarbeitung stammend, gemischt wird, mit etwa 15 % $MgCl_2$, 13 % NaCl, 5 % KCl, 1,8 % SO_4K_2, heifs ausgelaugt, sodafs fast nur Carnallit gelöst und beim Erkalten sogleich möglichst viel reines Chlorkalium in Krystallen gewonnen wird.

Dazu dient der Lösekessel, Fig. 45[1]), von Eisenblech, von etwa 12 cbm Inhalt; der Carnallit, durch C eingefüllt, ruht auf dem Siebboden B und wird mit der aus D einfliefsenden vorgewärmten Rohlauge durch Dampf (Rohr E) einige Zeit zum Sieden, auf 125°, erhitzt. Die heifse Lauge wird dann unten abgelassen und der Rückstand (R_1) nochmals mit einer anderen Lauge ausgekocht; letztere dient dann bei der nächsten Operation als Rohlauge. Die viel Schlamm (Kieserit etc.) mitführende (Haupt-) Lauge 1 fliefst durch Siebboden, Rohr J durch einen Absatzkasten K in grofse eiserne Klärbassins, von wo sie vom Schlamm (R_2) noch heifs abgezogen, in die eisernen Krystallisiergefäfse gelangt, in denen sie erkaltet; hier krystallisiert etwa $^4/_5$ des gelösten Chlorkaliums mit Chlornatrium vermischt aus. Die Krystalle (KCl I) werden durch Decken zunächst mit Chlorkalium-Decklauge, dann mit mehreren Wasserdecken, in Kästen mit Siebböden von der Mutterlauge und vom Chlornatrium mehr oder weniger vollständig befreit und auf 80 bis 98prozentiges Chlorkalium gebracht;

[1]) Nach Precht.

für 98 procentiges sind 4—5 Wasserdecken erforderlich, durch welche über $^1/_3$ des Chlorkaliums wieder gelöst wird. Trotzdem hat sich wegen der Gröfse der Krystalle dieses Decken, bei rationeller Verwendung der verschiedenen Decklaugen als vorteilhaft erwiesen; Schleudern oder Nutschen ist hier nicht angebracht, weil festes NaCl gelöst werden mufs. Das Trocknen des Chlorkaliums geschieht in Trockenpfannen, ähnlich den Thélenschen für Soda.

Die Mutterlaugen von Chlorkalium I, Lauge 2, (s. Tabelle folg. Seite) werden eingedampft bis 1,3 spez. G., bis zu einem

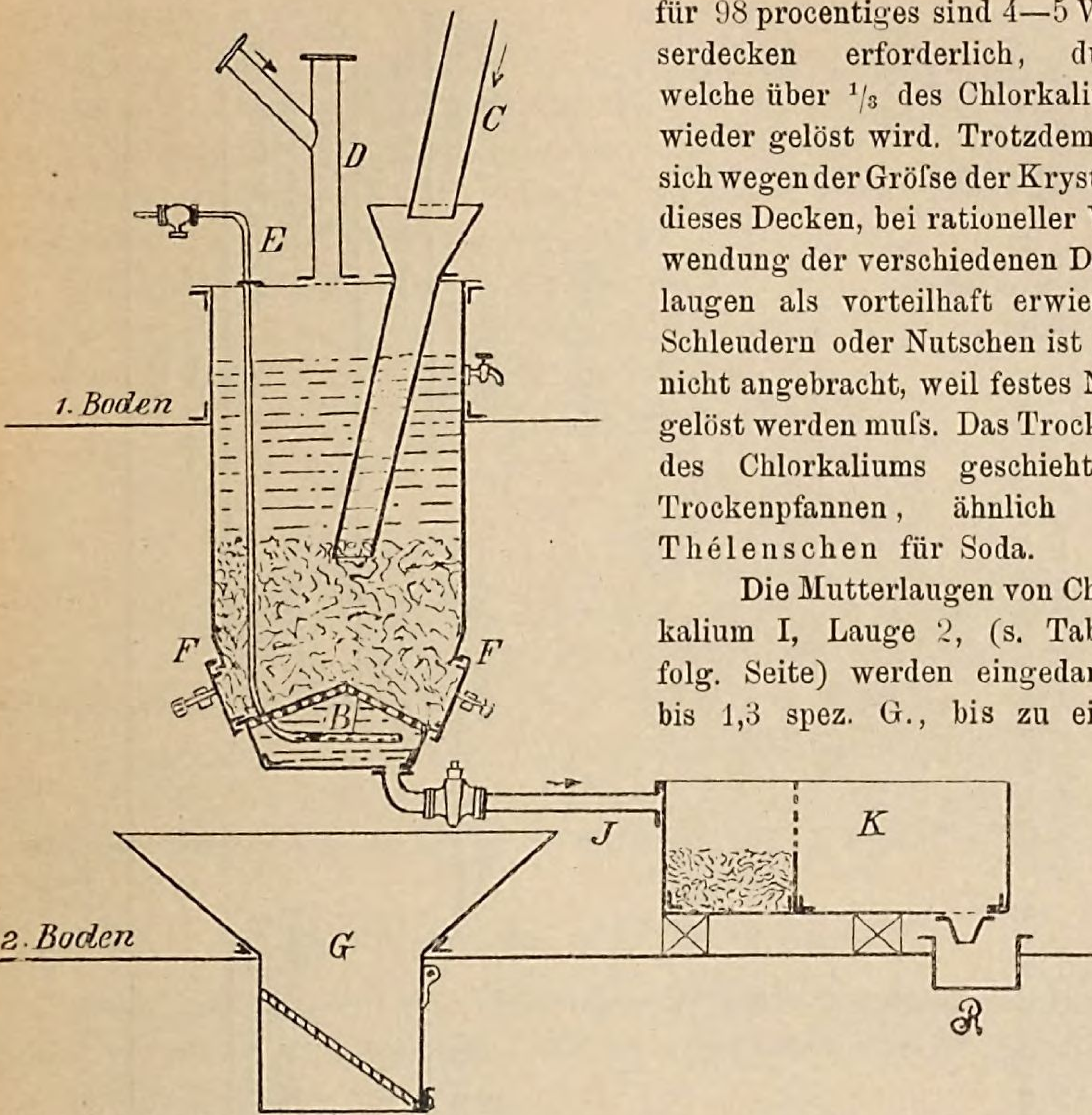


Fig. 45.

Chlormagnesiumgehalt von 26 bis 30%, und zwar in Flammrohrpfannen, Fig. 46, Pfannen, ähnlich den Flammrohrdampfkesseln, in welchen die Feuerrohre in der Lauge liegen, damit die ausfallenden Salze („Bühnensalz“, wesentlich NaCl) nicht festbrennen. Hieraus scheidet sich beim Erkalten künstlicher Carnallit, den Rest des Chlorkaliums enthaltend, nebst Kochsalz aus; und dessen Mutterlaugen, die Endlaugen, etwa 60% des Rohsalzes, wesentlich Chlormagnesium enthaltend, verlassen die Fabrik, um auf Brom verarbeitet zu werden. Der künstliche Carnallit wird in einer Decklauge vom Chlorkalium I gelöst und giebt Krystalle von Chlorkalium II, welche wie KCl I gedeckt werden, während die Mutterlaugen (Lauge 3) als „Rohlauge“ zum Lösen des Rohcarnallits gehen. — Der Verlust an Chlorkalium beträgt 10—25%, welche im Löserückstand, Klärschlamm und in den Endlaugen bleiben.

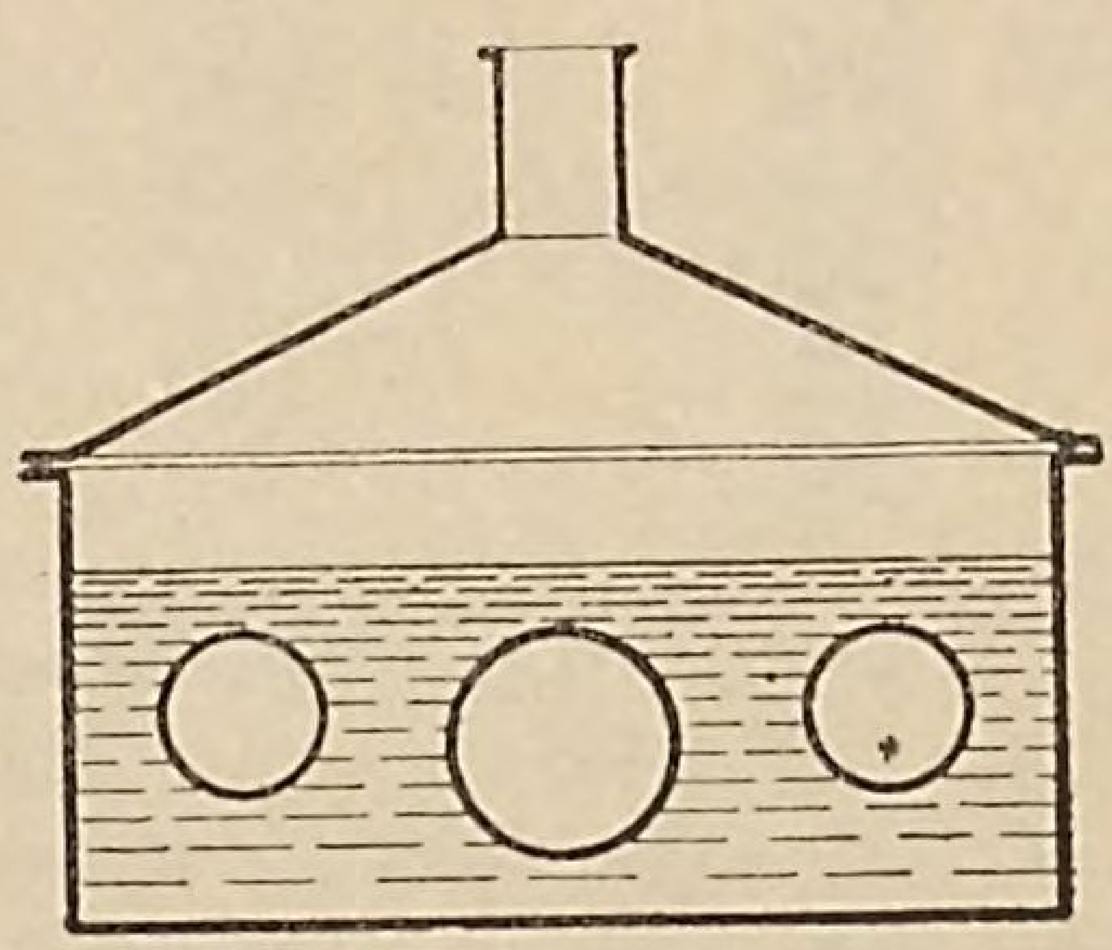
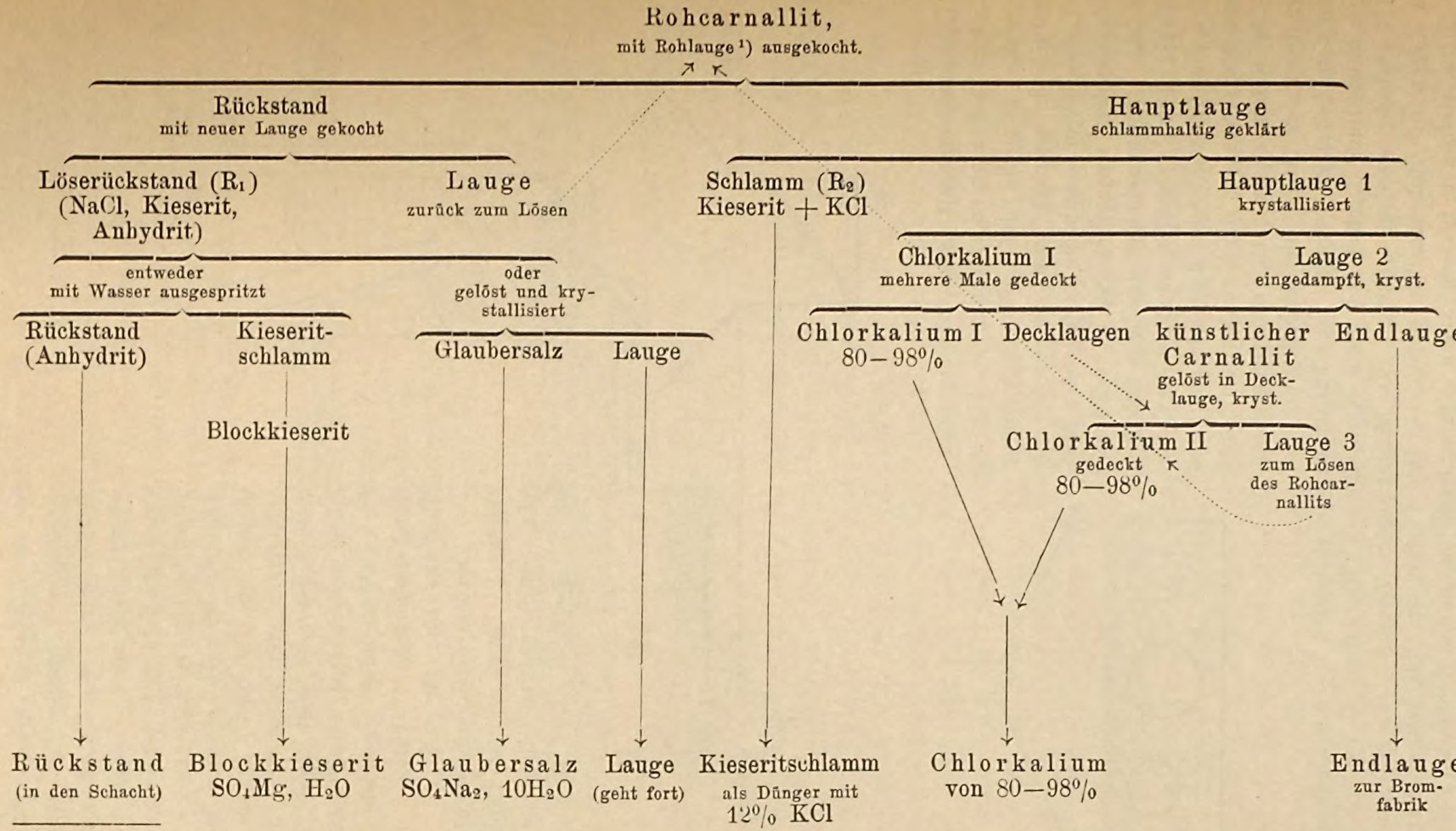


Fig. 46.

Verarbeitung des Carnallits.



[1]) Rohlauge z. T. aus der Kainitverarbeitung stammend.

Der im Lösekessel verbliebene Löserückstand (R_I), wesentlich aus Steinsalz (45—55 %), Kieserit (25—30 %), etwas Chlorkalium (3—5 %), Chlormagnesium (3—4 %), Anhydrit, Thon etc. (7—9 %) bestehend, wird durch die Mannlöcher F und F_1 (Fig. 45) in das Gefäfs G entleert, wo die wenigen Boracitbrocken, an ihrer weifsen Farbe kenntlich, ausgelesen werden, alsdann entweder auf Kieserit oder auf Glaubersalz verarbeitet.

Kieserit, SO_4Mg, H_2O. Der Rückstand wird auf Sieben mit Wasser ausgespritzt; der feine Kieserit, in Wasser nicht löslich, sich aber bald damit zu löslichem Bittersalz, SO_4Mg, $7H_2O$, verbindend, fliefst als Kieseritschlamm fort, wird in Bassins durch Abhitzen vom gröfsten Teile der Salzlösung befreit und sogleich in eiserne Schalen gefüllt, in denen er alsbald erhärtet unter teilweiser Wasserverbindung. Er geht als „Blockkieserit", etwa 320 000 DCtr. jährlich, mit etwa 60 % SO_4Mg, 27 % Wasser, 11 % SO_4Ca und 2 % NaCl gröfstenteils nach England und wird dort auf Bittersalz verarbeitet. Dieses findet Verwendung für offizinelle Zwecke und als Appretur von leichten Baumwollgeweben. Das gelöste Chlornatrium fliefst fort. Der ungelöst in Brocken zurückbleibende Anhydrit wird wieder in den Schacht gefahren.

Glaubersalz. Andere Partieen des Löserückstandes liefern Glaubersalz. Kochsalz und Magnesiumsulfat setzen sich, in äquivalenten Mengen in Wasser gelöst, bei niedriger Temperatur um in Chlormagnesium und Natriumsulfat:

$$2NaCl + SO_4Mg = SO_4Na_2 + MgCl_2.$$

Die Umsetzung ist eine Folge der geringen Löslichkeit des Glaubersalzes bei niederer Temperatur, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

100 Teile Wasser lösen

		SO_4Na_2	SO_4Mg	NaCl	$MgCl_2$
Äquivalente		71	60	58,5	47,5
bei	0°	5 Teile	26 Teile	35,5 Teile	400 Teile
„	10°	9 „	31,5 „	35,8 „	über 400 „
„	33°	50 „	42 „	36,4 „	„ 400 „
„	100°	42,7 „	74 „	39,6 „	„ 400 „

Die Löslichkeit des Glaubersalzes bei 0° ist gegenüber den übrigen drei Salzen auffallend gering, so dafs aus Lösungen, welche diese Salze in ungefähr äquivalenten Mengen enthalten, bei 0° Glaubersalz auskrystallisieren mufs (bei 33° würde Kochsalz auskrystallisieren); zum vollständigen Auskrystallisieren des Glaubersalzes wird es aber eines sehr grofsen Löslichkeitsunterschiedes, d. h. einer sehr niedrigen Temperatur bedürfen.

Die Glaubersalzgewinnung ist in Stafsfurt nur im Winter im Beriebe. Die Lösung des Rückstandes, überschüssiges Kochsalz enthaltend (was der Umsetzung förderlich ist); wird auf grofse hölzerne Krystallisiertennen gelassen; in einer kalten Nacht scheidet sich das Glaubersalz aus; die

niemals vollständige Umsetzung wird wesentlich gefördert durch Rühren der Flüssigkeit bei Tagesanbruch. Das Glaubersalz reinigt man durch Decken und meistens durch Umkrystallisieren; für weiteren Transport, sowie für Glas, wird es kalciniert. Die Glasindustrie zieht dies Sulfat dem in den Sodafabriken gewonnenen vor, weil es reiner, eisen-, arsen- und säurefrei ist. Soda-Sulfat kann aber durch Stafsfurter Glaubersalz nicht verdrängt werden, weil bei dem Stafsfurter Salz keine Salzsäure gewonnen wird.

Verarbeitung des Kainits. Der Kainit, SO_4K_2, SO_4Mg, $MgCl_2$, $6H_2O$, wird gröfstenteils roh als Dünger verkauft. Ein kleinerer Teil wird (zusammen mit Sylvinit) auf Kalium-Magnesiumsulfat und Kaliumsulfat verarbeitet.

Kainit zersetzt sich mit Wasser in gelöst bleibendes Chlormagnesium und krystallisierendes Kalium-Magnesiumsulfat; diese Trennung hat aber Schwierigkeiten, weil dem Rohkainit viel Steinsalz beigemengt ist. Man löst nach Borsche und Brünjes (Leopoldshall) unter 80° auf. Neu-Stafsfurt gewinnt das Kalium-Magnesiumsulfat nach dem von Precht patentierten Verfahren wie folgt:

Der Rohkainit mit etwa 24 % SO_4K_2 wird mit einer für Kalium-Magnesiumsulfat und Kochsalz gesättigten Lauge unter einem Druck von 4 Atm. behandelt, wobei das Steinsalz ungelöst bleibt und Kainit sich etwa nach der Gleichung zersetzt:

$$3(SO_4K_2,\ SO_4Mg,\ MgCl_2,\ 6H_2O) = 2(SO_4K_2,\ 2\,SO_4Mg,\ H_2O) + KCl + 2MgCl_2 + H_2O.$$

Das Erhitzen findet in einem sinnreich konstruierten Doppelkessel statt (Fig. 47).[1] Der Kainit befindet sich im rotierenden Siebcylinder S, die Lauge mit darin suspendierten Kryställchen von Kalium-Magnesiumsulfat, SO_4K_2, $2SO_4Mg$, H_2O, gelangt in den unteren Kessel, aus welchem es durch die Schnecke Sn ausgeworfen wird. Das Entfernen der ausgelaugten Rückstände besorgt ebenfalls diese Schnecke. Das Doppelsalz wird von der heifsen Lauge getrennt und gedeckt, bis es chlorfrei ist; dabei geht ein Mol. SO_4Mg mit in Lösung; der Rückstand von SO_4K_2, SO_4Mg wird kalciniert und gemahlen, und kommt mit etwa 50 % SO_4K_2, und höchstens $2^1/_2$ % Chlor als Kalium-Magnesiumsulfat in den Handel.

Die heifse Lauge giebt beim Erkalten Chlorkalium, die Mutterlaugen davon gehen in die Carnallitfabrik; die Decklaugen vom Kalium-Magnesiumsulfat werden eingedampft und geben monokline Krystalle von Schönit, SO_4K_2, SO_4Mg, $6H_2O$, welche kalciniert werden; dessen Mutterlaugen dienen zum Aufschliefsen des Rohkainits; später, wenn sie an Chlorkalium reicher geworden sind, zum Aufschliefsen des Rohcarnallits, sodafs die Verbeitung des Kainits und des Carnallits Hand in Hand gehen.

[1]) Nach Pfeiffer.

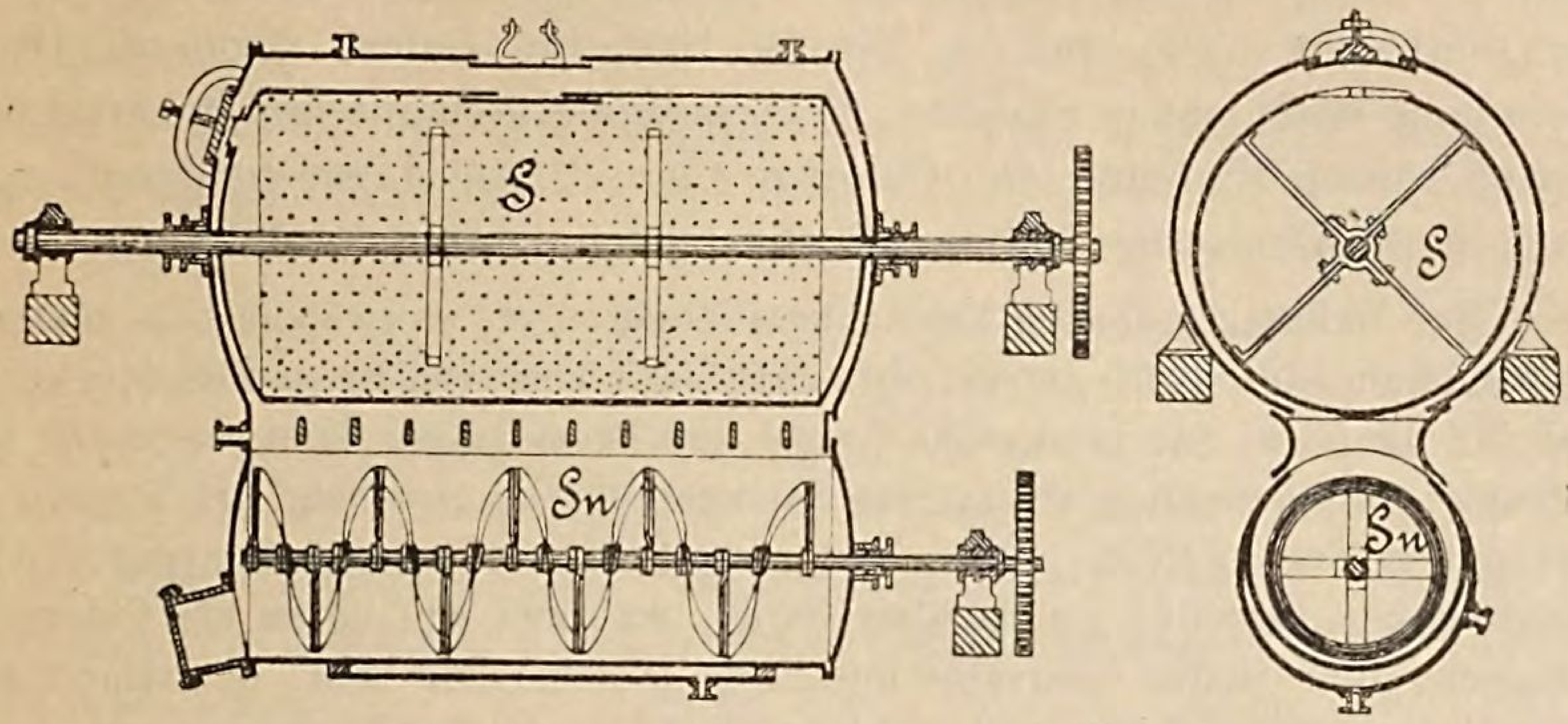


Fig. 47.

Die Schwerverkäuflichkeit des Kalium-Magnesiumsulfats ist Veranlassung gewesen zur Herstellung von Kaliumsulfat auf nassem Wege aus diesem. Wenn dies Doppelsalz, in einer bestimmten Menge Wasser gelöst, bei bestimmter Temperatur mit etwas mehr als 1 Mol. festem Chlorkalium verrührt wird, so löst sich das Chlorkalium auf, und statt dessen scheidet sich reichlich reines Kaliumsulfat aus. Dies „Kaliumsulfat auf nassem Wege", dessen Fabrikation erst seit 1887 begonnen hat, wird mit einem Gehalt bis 98,5 % als Dünger und für die Pottasche- und Alaunfabrikation verwendet. Es wird die Leblanc-Pottasche aber nicht verdrängen, sa lange man auf die Salzsäure dieser Industrie angewiesen ist.

Brom.

Verarbeitung der Chlormagnesium-Endlauge.

Brom ist sehr verbreitet in der Natur, ein steter Begleiter des Chlors; es findet sich im Mineralreich als Bromsilber, im Meerwasser (0,006 % = 60 g im cbm), reichlicher in manchen Solen, z. B. der Schönebecker und in verschiedenen amerikanischen, in Ohio, Pennsylvanien etc., in den Stafsfurter Salzen und im Toten Meere (0,1 bis 0,4 %).

Die 600 t Brom, welche jährlich erzeugt werden, stammen zu reichlich $^2/_3$ aus den Stafsfurter Endlaugen, der Rest aus den Mutterlaugen amerikanischer Salinen, kleine Mengen aus Kelpasche und Chilesalpeter. Der Preis, 1865 noch 50 Mk., beträgt jetzt 3 Mk. das Kilo; in Amerika noch weniger, indessen ist die amerikanische Konkurrenz für Stafsfurt nur bei grofsem Preisunterschiede zu fürchten, weil die Schiffe meist den Transport verweigern. Die Stafsfurter Endlauge enthält etwa 0,2 %

Brom = 3 kg im cbm als $MgBr_2$; $^2/_3$ der Endlaugen Stafsfurts werden jetzt entbromt. Die von A. Frank 1865 ins Leben gerufene Bromgewinnung geschieht in Stafsfurt z. T. in Apparaten für ununterbrochenen Betrieb, durch Einleiten von Chlor in Chlor-Brom-Magnesiumlauge, z. T. durch periodische Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure.

Zur ununterbrochenen Bromentwickelung dient in Leopoldshall ein Turm von Sandstein, der nicht geteert sein darf, weil Teer viel Brom verschluckt, der aber für die leicht durchsickernde Lauge und Bromdämpfe dicht sein mufs. oben und unten mit doppelten siebartigen Sandsteinbödem versehen, mit Kugeln von gebranntem Thon gefüllt; über diese rieselt die Chlormagnesiumlauge, durch Thonröhrchen verteilt, gleichmäfsig herab, während von unten ein Chlorstrom entgegengeführt wird. Derselbe mufs sehr gleichmäfsig sein; er stammt stets aus mehreren Entwicklern und steht durch ein Wasserventil unter einem gleichbleibenden Druck; seine Stärke ist so bemessen, dafs möglichst alles Brommagnesium zersetzt wird, andererseits aber kein überschüssiges Chlor sich mit dem Brom zu Chlorbrom verbindet. Um das freigemachte, aber in der Flüssigkeit gelöste Brom auszutreiben, fliefst die Lauge aus dem Turm in ein tiefer stehendes Sandsteingefäfs mit horizontalen Scheidewänden, und wird hier durch Wasserdampf zum Sieden erhitzt. Wasserdampf und Bromdämpfe treten mit dem Chlorstrom unten in den Turm, aus welchem das Brom dampfförmig entweicht, um in einer Thonkühlschlange verdichtet zu werden. Nicht verdichtete Dämpfe werden, um die Luft rein zu halten, durch ein Gefäfs mit feucht gehaltenen Eisenspänen absorbiert.

Zur periodischen Destillation dienen Sandsteintröge, wie zur Chlorentwickelung; genau bemessene Mengen Braunstein und Schwefelsäure machen nur das Brom frei, da Brommagnesium leichter zerlegt wird als Chlormagnesium.

Das Rohbrom, etwas Chlor und flüchtige organische Stoffe enthaltend, wird durch Destillation über Eisenbromür aus Glasretorten, welche jede für sich in Sandkapellen stehen, gereinigt; die organischen Verunreinigungen bleiben als schwerer flüchtig gröfstenteils mit dem Chlor zurück. Auch Schütteln des Rohbroms mit festem Bromnatrium giebt chlorfreies Brom. Die Rektifikation ist besonders gefährlich wegen der grofsen Giftigkeit der Bromdämpfe; die Räume bedürfen einer vorzüglichen Ventilation. Zur Aufbewahrung dienen feuerfeste Räume; Bromfeuer ist nicht zu löschen.

Die Bromgewinnung in Amerika ist jetzt meist nach Stafsfurter Muster eingerichtet, mit periodischem Betriebe.

Das Stafsfurter Brom ist meist sehr rein und jodfrei; es siedet bei 63°, wird bei —7,3° fest und hat bei 0° das spec. Gew. 3,187. Es kommt in starken Glasflaschen von $3^1/_2$ kg und weniger in den Handel. Es findet Verwendung zur Herstellung von Eosin und anderen Produkten der Farbenindustrie; von Bromkalium und Bromnatrium. (Bromkalium wird wie Jodkalium aus Eisenbromür und kohlensaurem Kali, hauptsächlich für Photographie und offizinelle Zwecke hergestellt; 120 t jährlich in Deutschland).

Die entbromten Stafsfurter Endlaugen mit etwa 30 % Chlormagnesium fliefsen neutralisiert und geklärt gröfsenteils unbenutzt in die Bode, und mit dieser in die Saale und wenige Meilen oberhalb Magdeburgs in die Elbe. Eine Forderung Magdeburgs, dafs die Stafsfurter Abwässer durch einen besonderen Kanal unterhalb Magdeburgs in die Elbe zu führen seien, hat bis jetzt noch nicht genügend begründet werden können. Ein kleiner Teil der Endlaugen wird durch Eindampfen auf festes Chlormagnesium, krystallisiertes mit $6H_2O$ und entwässertes verarbeitet; es dient z. B. als nicht eintrocknende Schlichte für Baumwellenweberei. Ein anderer Teil dient zur Gewinnung von Salzsäure und Chlor (s. S. 107), bezw. von Magnesia für die Pottaschefabrikation (s. u.).

Pottasche.

A. Pottasche aus Chlorkalium.

Die Fabrikation von Pottasche aus Stafsfurter Chlorkalium nach Leblancs Verfahren wurde 1863 von Vorster & Grüneberg in Kalk bei Köln eingeführt, welche Fabrik heute $^1/_4$ der gesamten künstlichen Pottasche herstellt. Trotz der grofsen Entfernung von Stafsfurt ist die Fabrikation dort lohnend wegen der gröfseren Nähe der Kohlen und der billigen Wasserstrafse. Die Fabriken Buckau, Kunheim, Silesia u. a. sind hinzugekommen, im Ganzen neun. Die Fabrikation leidet noch unter dem ungleichmäfsigen Absatz; das Versiegen einer der wenigen Absatzquellen kann empfindliche Stockungen bringen. Indessen ist mit dem Herabgehen der Pottaschenpreise eine umfangreichere Herstellung von Kaligläsern und von Kaliseife zu erwarten; für letztere wird auch bereits Ätzkali fabriziert. Die heutige Produktion von Pottasche aus Chlorkalium beträgt etwa 200000 DCtr.

Die Pottasche wird aus Chlorkalium nach dem Leblanc-Verfahren hergestellt. Das Ammoniakverfahren nach Solvay ist hier nicht anwendbar, weil Kaliumbicarbonat zu leicht löslich ist (Solvay macht Versuche statt Ammoniak Trimethylamin zu verwenden). Seit 2 Jahren sind in Leopoldshall und in Neu-Stafsfurt Versuchsfabriken im Betriebe auf Grund eines Verfahrens von Engel, wonach bereits 1885 eine grofse französische Fabrik angelegt war, die aber einging. In Neu-Stafsfurt bringt man Chlorkalium in Lösung mit Magnesia und CO_2 unter Druck zusammen und gewinnt ein schwer lösliches Kaliummagnesiumbicarbonat CO_3KH, $CO_3Mg + 4H_2O$; dieses Doppelsalz wird durch Wasser unter Druck glatt in gelöstes Kaliumcarbonat, unlösliche basisch-kohlensaure Magnesia und Kohlensäure zerlegt. Manche Schwierigkeiten sind noch

nicht gehoben: die Umsetzung ist nicht vollständig und die kohlensaure Magnesia ist schwierig auszufällen.

Preise (1892) für 100 kg in Deutschland:

Chlorkalium (hochprozentig)	18 Mk.	Steinsalz	0,4 Mk.,
Pottasche	42 „	Soda	13,5 „
Ätzkali	60 „	Ätznatron	27,0 „

Das Leblanc-Verfahren für Pottasche weicht nur wenig von dem für Soda ab; einige Unterschiede sind in den stärkeren chemischen Verwandtschaften des Kalis und der deshalb erforderlichen höheren Temperaturen begründet.

Reinstes Chlorkalium (98%) oder Schlempekohlen-Chlorkalium mit einigen Prozenten Kaliumsulfat wird in Sulfatöfen mit Schwefelsäure in Kaliumsulfat und Salzsäure umgesetzt. Diese Sulfatöfen sind häufig keine Muffelöfen, wie beim Natriumsulfat zur besseren Kondensation der Salzsäure, sondern einfache Flammöfen, weil das eine hohe Temperatur zur Umsetzung erfordernde, oft teilweise schmelzende Kaliumsulfat die Muffeln bald durchsickert und zerstört. Ein gleichmäfsiges Produkt läfst sich hier besonders vorteilhaft mit mechanischen Sulfatöfen erzielen, wie sie z. B. bei Vorster & Grüneberg nach Martears Prinzip im Betriebe sind.

Das Schmelzen des Kaliumsulfats mit kohlensaurem Kalk und Kohle geschieht in Hand- oder in Revolveröfen, ganz wie bei der Leblanc-Soda; ebenso das Auslaugen der Rohpottasche; nur schmilzt die Rohpottasche leichter und zerstört das Gemäuer rascher.

Die Pottasche-Rohlauge enthält viel Verunreinigungen: Ätzkali, Sulfat, Sulfit, Sulfide, Silicat und nicht wenig Eisen, teils als Kaliumeisensulfid, K_2S, Fe_2S_3, teils als Ferrocyankalium $FeCy_6K_4$, gelöst. Letzteres entsteht um so reichlicher, je mehr Stickstoff die Kohlen enthalten, und es wird, da ziemlich schwer löslich, durch Krystallisation gewonnen, was beim Ferrocyannatrium in der Rohsodalauge schwierig ist.

Die Rohlauge wird carbonisiert (s. S. 81) und in eisernen Pfannen eingedampft, wobei sie sich dunkel färbt und bald reichlich Kaliumsulfat abscheidet, welches in Pottaschelauge fast ganz unlöslich ist. Bei 50° Bé, nachdem das Sulfat gröfstenteils entfernt ist, setzt sich das Ferrocyankalium, mit Sulfat gemengt, als schwarzer Krystallschlamm ab, der durch zweimaliges Umkrystallisieren reines Ferrocyankalium $FeCy_6K_4$, $3H_2O$ giebt, etwa $^1/_4$% der Pottasche. (Näheres über Ferrocyankalium s. bei Leuchtgas.) Die abgezogene rote Lauge wird mit 55° Bé in Kalcinieröfen, Flammöfen mit Sohle aus besten Chamottesteinen, zur Trockene verdampft und zur Zersetzung der fremden Stoffe schwach geglüht; der Glührückstand, die rohe Pottasche, durch Eisen gelb gefärbt, wird in der Regel wieder aufgelöst, wobei Fe_2O_3, SiO_2, Al_2O_3, SO_4K_2 etc. zurückbleiben, und nochmals eingedampft, nicht zur Krystallisation, denn die krystallisierte Pottasche CO_3K_2, $2H_2O$, ist zu leicht löslich, sondern bis ganz zur Trockne, und wird nochmals kalciniert. Diese gereinigte Pottasche mit bis 98% CO_3K_2 ist das hauptsächlichte Handelsprodukt.

Für manche Seifensieder, welche noch von früher geringwertige Pottasche gewohnt sind, oder welche natronhaltige Pottasche brauchen, wird das reine Produkt mit Soda (10—15%), Wasser, auch Sulfat etc. versetzt.

Die Pottascherückstände, wesentlich Schwefelcalcium enthaltend, werden wie die Sodarückstände auf Schwefel verarbeitet.

Seit kurzem kommt auch Ätzkali in den Handel, Buckau z. B. stellt solches von 100% (als CO_3K_2 berechnet, = 81,2% KOH) und von 120% (= 97,4% KOH) her. Die Darstellung ist ähnlich derjenigen des Ätznatrons, aber schwieriger, weil die Laugen unreiner sind. Auch hier geschieht die Reinigung teils durch Einblasen von Luft in die konzentrierte heiſse Lauge, teils durch Schmelzen mit Salpeter und Klären. Das Ätzkali wird für Seifen, für Oxalsäure und in der Farbenindustrie gebraucht.

B. Pottasche aus Holzasche.

Die waldreichen und verkehrsarmen Länder: Canada, Ruſsland, Schweden, Ungarn, Illyrien etc. verbrennen zum Teil noch die Bäume des Waldes zum alleinigen Zweck der Pottaschegewinnung; zum Teil wird der Heizwert des Holzes ausgenutzt und die Asche als Nebenprodukt gewonnen („Waldasche", „Brennasche", „Kasanasche"). Auch Stroh- und Steppenpflanzen, sowie die für Öl viel gebauten Sonnenblumen, liefern in Ruſsland Pottasche. Das Kali, soweit es in den Landpflanzen an organische Säuren gebunden ist, geht beim Einäschern in Carbonat über.

100 Teile Holz geben je nach Holzart und Bodenbeschaffenheit 0,2 bis 2% und mehr Asche, welche aus den Carbonaten, Sulfaten, Phosphaten, Chloriden und Silicaten des Kalis, Natrons, Kalks, der Magnesia, des Eisens, der Thonerde etc. in sehr wechselnden Mengen besteht. Rinde und Blätter sind erheblich aschereicher, als das reine Holz. Nach v. Schröter giebt ein ganzer Tannenbaum auf 100 kg lufttrockene Substanz 830 g Asche, worin 23,6% K_2O und 6% Na_2O enthalten sind; 100 kg einer Fichte 570 g Asche mit 14% K_2O und 1,2% Na_2O; 100 kg einer Birke 420 g Asche mit 19,3% K_2O und 0,7% Na_2O.

Diese Holz- (oder Stroh- und Steppenpflanzen-)asche wird in Pottaschefabriken auf Pottasche verarbeitet. In Holzbottichen mit siebartigem Doppelboden, der mit Stroh etc. bedeckt wird, den sogenannten „Äschern", wird die Asche mit Wasser ausgelaugt, mehrere Male, unter Anreicherung der schwächeren Laugen; die Lauge von 20—25% Salzgehalt wird eingedampft (früher in Töpfen, daher „Pottasche") und in Flammöfen weiſs gebrannt (kalciniert). Häufig schöpft man die während des Eindampfens sich abscheidenden Sulfate heraus. Zuweilen wird die kalcinierte Pottasche nochmals in wenig Wasser gelöst, und die geklärte reinere Lauge nochmals eingedampft und geglüht — „gereinigte Pottasche". Die Ausbeute beträgt oft nur 10% der Holzasche.

Die Zusammensetzung der Pottasche ist sehr wechselnd; zwei Sorten russischer Pottasche enthielten:

CO_3K_2	69,9 %	50,8 %
CO_3Na_2	3,1 „	12,1 „
SO_4K_2	14,1 „	17,4 „
KCl	2,1 „	5,8 „
Unlösliches	2,3 „	3,6 „
Wasser	8,5 „	10,2 „

Rufsland erzeugte 1867 in 188 Pottaschehütten mit 1200 Arbeitern für $2^1/_2$ Mill. Rubel Pottasche, wovon die Hälfte ausgeführt wurde; Ungarn 1873 in 28 Fabriken 1800 DCtr. Die Fabrikation geht allmählich zurück.

C. Pottasche aus Schlempekohle.

Schlempekohle ist der Glührückstand der Zuckerrüben-Melasse; sie enthält das gesamte Kali der Rübe und ist seit der Ausdehnung der Rübenzuckerindustrie eine wichtige Quelle für Pottasche geworden (Dubrunfant 1859). Sie wird heute, mehr als künstliche Pottasche aus Chlorkalium, in Deutschland, Nordfrankreich, Belgien, Böhmen, Mähren und Ungarn hergestellt, die weniger reine zu niedrigen Preisen (Böhmen), so dafs viele Seifenfabrikanten diese der reineren künstlichen Pottasche vorziehen.

Die Rübenmelasse liefert zunächst Zucker oder Spiritus, in letzterem Falle wird die übrig bleibende Lauge, die „Schlempe“, fast immer zu Schlempekohle eingedampft, wie in Frankreich in grofsem Umfange üblich; wird die Melasse entzuckert, so läfst sich bei einzelnen Verfahren, z. B. bei der Strontianentzuckerung, Schlempekohle herstellen; bei den meisten anderen, bei Osmose und Ausscheidung, sind die Endlaugen so stark verdünnt, dafs sich das Eindampfen zur Trockne nicht lohnt. Die organischen Bestandteile der Melasse, mit ihrem hohen Stickstoffgehalt gehen beim Verkohlen zum Teil als Amine verloren; die im Grofsen in Nordfrankreich angestellten Versuche Vincents, diese Amine auf Methylamin, Trimethylamin, Chlormethyl und Methylalkohol zu verarbeiten, sind, da nicht lohnend, wieder eingestellt.

Die Schlempekohle, eine graue bis schwarze poröse Masse, enthält 35—65% CO_3K_2, z. B.:

	deutsche	böhmische
CO_3K_2	59,0 %	50 %
CO_3Na_2	15,1 „	15 „
SO_4K_2	4,3 „	12 „
KCl	15,2 „	8 „
$K_2S(S_2O_3K_2$	0,5 „	0,5 „
Wasser und Unlösliches	6,0 „	14,5 „

Die Zerlegung in die Gemengteile gelingt fast vollständig durch rationell geleitete Krystallisation.

Die Schlempekohle wird (Dr. Dürre in Magdeburg) gemahlen, nochmals gut ausgeglüht (sonst entsteht eine durch organische Stoffe gelb gefärbte Lösung), ausgelaugt und die fast farblose Lösung in eisernen Pfannen mit darin liegenden Dampfröhren eingedampft; dabei scheiden sich nur die vier Salze: SO_4K_2, KCl, CO_3K_2 und CO_3Na_2 aus, alle Schwefelsäure und alles Chlor an Kali, alles Natron an Kohlensäure gebunden. Zunächst krystallisiert während des Eindampfens das am schwersten lösliche Kaliumsulfat, dann beim Erkalten bei bestimmter Konzentration Chlorkalium mit wenig Sulfat; die Lauge, jetzt nur noch etwa 1% Sulfat enthaltend, giebt bei weiterem Eindampfen bei Siedhitze Krystalle von CO_3Na_2, H_2O, dann beim Erkalten KCl; das abwechselnde Eindampfen und Erkaltenlassen wird einigemale wiederholt, bis die Lösung ziemlich chlorfrei ist. Zuletzt kommt eine reichliche Krystallisation des monoklinen Kalium-Natriumcarbonats CO_3KNa, $6H_2O$, welches (unrationell) wieder in die neue Lauge zurückkehrt, um bei der nächsten Operation teilweise mit zerlegt zu werden. Die Restlauge, mit der Hauptmenge des Kaliumcarbonats, wird in Flammöfen mit Sohle aus Chamottesteinen zur Trockne gebracht und vorsichtig kalciniert; das nicht gesinterte weiſse Produkt enthält 90% und mehr CO_3K_2, 5—6% CO_3Na_2, und 1% SO_4K_2. Die Nebenprodukte: Soda, KCl und SO_4K_2 werden in Zentrifugen geschleudert und ausgedeckt.

Die meisten Fabriken führen diese Trennung nicht vollständig durch und bringen eine 80—85, selbst bis 60—65prozentige (Böhmen) Pottasche in den Handel.

Pottasche aus anderen Pflanzenaschen: Weintrestern, Tabakrippen etc. hat keine Bedeutung; etwas mehr dagegen

D. Pottasche aus Wollschweiſs.

Diese Pottasche tierischen Ursprungs, etwa 10000 DCtr. jährlich, wird von den Schafen geliefert, welche mit dem Schweiſs grosse Mengen Kalisalze absondern. Die Rohwolle enthält 60% und mehr Schweiſs- und Schmutzstoffe, welche bei der Wäsche herausgehen, davon 20% lösliche Kalisalze: KCl, SO_4K_2, Kalisalze der Fettsäuren: Ölsäure, Stearinsäure, Valeriansäure, Essigsäure, u. a., die vermutlich durch Verseifung von Fetten gebildet sind, auch Natron- und Ammonsalze; an unlöslichen Stoffen Cholesterin- und Isocholesterinester. Die Abscheidung des Kalis steht mit der Ernährung und Wollbildung in Zusammenhang; feinere Wolle enthält mehr, geringere Wolle, und diejenige schlecht genährter Schafe weniger Kali.

Maumené und Rogelet haben 1859 zuerst Wollwaschwässer auf Pottasche verarbeitet, heute geschieht das in fast allen groſsen Wollwäschereien, in Döhren bei Hannover, in Chemnitz, in Frankreich und Belgien; gleichzeitig gewinnt man auch Wollfett.

Die rohen, auf dem Schafe noch nicht gewaschenen Wollflieſse werden in eisernen oder hölzernen, an zwei Zapfen drehbaren Bütten zweimal oder öfter kalt ausgelaugt, und die auf 10—12° Bé angereicherten Laugen in Flammöfen

eingedampft und kalciniert; die verbrennenden organischen Stoffe dienen mit zur Wärmeentwickelung. In Döhren liefern 5000 kg Wolle täglich 152 kg Rohpottasche von der mittleren Zusammensetzung: 78,5% CO_3K_2, 5,7% KCl 2,8% SO_4K_2, 4,6% CO_3Na_2, 5% Unlösliches und 3% Organisches.

Die Wollschweifspottasche ist bedeutend reiner, namentlich ärmer an kohlensaurem Natron als Schlempekohle, und daher leichter zu verarbeiten; die deutschen Wollschweifs-Aschen werden von W. Graff in Lesum verarbeitet.

Bei dem kalten Auslaugen der Rohwolle wird durch die Lauge ein Teil der Neutralfette (Cholesterinester etc.) ausgezogen, welcher durch das Einäschern verloren geht; die Hauptmenge der Fette geht beim nachherigen mehrmaligen Waschen mit heifsem Seifenwasser in dieses über, und aus diesem gewinnt man Wollfett (s. unter Fett).

Kaliumbichromat. Aus Chromeisenstein wird durch Schmelzen mit Pottasche (oder Kalikalk) Kaliumchromat gebildet, welches, mit Wasser ausgelaugt und mit Schwefelsäure versetzt, als schwer lösliches rotes Kaliumbichromat, $Cr_2O_7K_2$, auskrystallisiert. Durch Zusatz von Ätzkali wird dieses in neutrales gelbes Salz, CrO_4K_2, umgewandelt. Das Bichromat, hauptsächlich in Glasgow fabriziert, dient als Oxydationsmittel, zur Herstellung von Chrompräparaten und -Farben und als Beize für Wollfärberei.

Neuerdings tritt an die Stelle des Kalisalzes das Natronsalz, welches wegen leichterer Löslichkeit schwieriger aus den Schmelzlaugen zu isolieren ist; es wird zumeist als neutrales Salz krystallisiert. Die Alizarinfabriken, welche grofse Mengen von Bichromat für Anthrachinon gebrauchen, regenerieren das Natronsalz aus den Chromoxydlaugen.

Kaliumpermanganat, MnO_4K, wird dargestellt durch Schmelzen von Braunstein mit Ätznatron und chlorsaurem Kali oder Salpeter, Auslaugen des mangansauren Kalis und Einleiten von Kohlensäure in die Lösung.

Kali- und Natronsalpeter.

Salpetersäure ist das Endprodukt der Oxydation stickstoffhaltiger organischer Stoffe; sie entsteht überall im Boden aus verwesenden tierischen und pflanzlichen Stoffen bei Gegenwart von Basen unter Mitwirkung von Spaltpilzen („Salpeterferment"), und kann sich in regenarmen Ländern in Form von Nitraten reichlich ansammeln. An Mauern von Stallungen und Aborten wittert oft „Mauersalpeter" aus; in Indien, Ägypten, Spanien, Ungarn bilden sich im Boden feste Auswitterungen von Kalk-, Kali- und Natronsalpeter („sal petrae").

Man gewinnt diesen Salpeter in Ostindien (Bengalen, Ceylon) durch Auslaugen von Salpetersäure- und kalireichen Erden aus der Nähe menschlicher Wohnstätten, und Eindampfen der Lösung, wobei das am schwersten lösliche Kalisalz auskrystallisiert; die anderen Salze gehen häufig mit der Mutterlauge fort. In Ägypten, Ungarn, Schweden befördert man die Salpeterbildung in „Salpeterplantagen".

Man mengt lockere Erde mit Reisig, Kalk und kalihaltigen Stoffen: Schutt, Asche, Mergel, und stickstoffreichen Abfällen: Harn, Jauche, Fleischabfällen etc., bringt alles an luftigem Ort auf einer undurchlässigen Thonschicht in Haufen und läfst diese unter Umschaufeln monate- oder jahrelang liegen, und laugt dann die oberste Schicht, welche oft mit Krystallen durchsetzt ist, mit Wasser aus. Die Lauge wird, um alle Salpetersäure als krystallisiertes Kalisalz zu gewinnen, mit Pottaschelösung versetzt, so dafs die Erdalkalien, auch die an Chlor etc. gebundenen, ausgefällt werden; auch wohl mit Kaliumsulfat, welches den Kalk als Gips fällt — „Brechen der Lauge“ —; die klar abgezogene Lauge mit dem gelösten salpetersauren Kali wird versotten und die dabei ausfallenden fremden Salze: Carbonate, Gips und Kochsalz, werden durch Ausschöpfen oder durch Einhängen eines „Pfuhleimers“ in die Lauge in naher Entfernung vom Boden des Kessels (darin sammeln sich die Niederschläge durch die Strömung der Lauge) entfernt. Aus der konzentrierten Lauge krystallisiert der Rohsalpeter aus, welcher noch 20% fremde Salze, namentlich NaCl enthält und gefärbt ist; durch Umkrystallisieren wird er raffiniert. Man löst in möglichst wenig siedendem Wasser, so dafs Kochsalz gröfstenteils schon ungelöst bleibt, beim Erkalten scheidet sich fast aller Salpeter aus. Derselbe schliefst am wenigsten chlorhaltige Mutterlauge ein, wenn die Krystallisation durch Rühren gestört wird, so dafs „Salpetermehl“ ausfällt. Dies läfst sich leicht ganz chlorfrei waschen.

Dieser indische und Plantagensalpeter bildete bis Ende der 50er Jahre fast die alleinige Quelle für salpetersaures Kali; noch 1874 führte Indien 44000 t, heute 25000 t davon aus, meist nach England.

Chilesalpeter. Seit Mitte dieses Jahrhundert kommen grofse Massen Natronsalpeter aus Südamerika nach Europa, welche jetzt vorzugsweise zur Herstellung des Kalisalpeters, ausschliefslich für Herstellung der Salpetersäure und Schwefelsäure, in den gröfsten Mengen aber als Stickstoffdünger benutzt werden. In Chile, an der Grenze von Peru, in der Provinz Tarapacá und der Wüste Atacama findet sich in einer Längenausdehnung von 120 Meilen und 2 Meilen Breite unter einer dünnen Sand- und Thondecke ein $^1/_2$—2 m mächtiges Lager von Salpetererde, mit 30—80% NO_3Na, 10—20% NaCl, zuweilen etwas Kali und bis $^1/_2$ %, meist aber weniger, Jod. Der Jodgehalt spricht für eine Entstehung dieses Lagers aus Seepflanzen, welche an das Ufer geworfen, verwesten, auch mag Guano u. dgl. mitgewirkt haben; bei dem Regenmangel konnte der Salpeter sich ansammeln. Die Ausfuhr an Chilesalpeter aus Südamerika betrug

1830	9350 t
1860	68500 „
1890:	956000 „,

davon reichlich $^1/_3$ nach Hamburg; 50000 t werden zu Kalisalpeter, 20000 t zu Schwefelsäure, die Hauptmenge für Dünger verwendet. Der

Gesamtvorrat wird auf 120 Mill. Tonnen geschätzt. Der Preis betrug 1892 16 Mk. für 100 kg., gegenüber 38 Mk. für Kalisalpeter.

Der Chilesalpeter wird in Chile selbst raffiniert durch Auflösen und Umkrystallisieren, wobei die erdigen Stoffe ungelöst, und Chlornatrium gröfstenteils, das Jod (als jodsaures Natron) ganz in den Mutterlaugen verbleiben; er kommt mit einem Gehalt von 95—98% zur Verschiffung. Natronsalpeter krystallisiert nicht in den langen Prismen wie Kalisalpeter, sondern in würfelähnlichen Rhomboëdern, isomorph mit Kalkspat, wird daher auch „kubischer“ Salpeter genannt; 100 Teile Wasser von 0° lösen 73 Teile, von 100° 180 Teile Natronsalpeter, dagegen 13,3 bezw. 247 Teile Kalisalpeter. Die schwach hygroskopischen Eigenschaften schliefsen seine Anwendung zu Schiefspulver vollständig aus.

Konversionssalpeter. Die Umwandlung des Natronsalpeters in Kalisalpeter, „Konversationssalpeter“ genannt, wurde Mitte der 50er Jahre zuerst mit Kalilauge, dann mit Pottasche ausgeführt, wobei Natronlauge bezw. Soda als Nebenprodukte entstehen. Jetzt geschieht dieselbe ausschliefslich mit Stafsfurter Chlorkalium, und zwar genügt dazu ein 80prozentiges, welches mit dem gleichen Äquivalent Natronsalpeter und der richtigen Menge heifsem Wasser zusammengebracht, sich glatt in Kochsalz und Kalisalpeter umsetzt; ersteres scheidet sich bei Siedhitze aus, letzterer löst sich in siedendem Wasser und krystallisiert erst beim Erkalten aus. Die Fabrikation geht seit der Erfindung der rauchlosen Pulver bedeutend zurück.

In eisernen Pfannen mit Rührwerk werden die Salze (rein 85 NO_3Na und 74,5 KCl) mit Wasser durch indirekten Dampf eine Stunde gekocht; dann ist, bei der richtigen Wassermenge, alles salpetersaure Kali gelöst und das Kochsalz gröfstenteils ausgeschieden. Die ganze Mischung wird in Filterkesseln filtriert und mit wenig heifsem Wasser gewaschen; das zurückbleibende Kochsalz geht z. B. in die Ammoniaksodafabriken. Die heifse Lauge scheidet in eisernen Krystallisierkästen Rohsalpeter I aus; die Mutterlaugen werden in eisernen Pfannen mit Doppelboden mittels Dampf eingeengt, wobei das in der Hitze ausfallende Kochsalz ausgeschöpft wird, und die eingeengte klare Lauge zum Krystallisieren von Rohsalpeter II erkalten gelassen. Die hiervon ablaufende Mutterlauge geht, nach Ausfällung der Kalk- und Magnesiasalzen mittels Soda, wieder zum Lösen der Rohstoffe in den Betrieb zurück; alle paar Jahre wird sie entfernt, nachdem noch zuvor das darin angereicherte Jod gewonnen ist.

Rohsalpeter I und II werden, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, einmal aus siedendem Wasser unter „Kaltrühren“ umkrystallisiert; das Salpetermehl wird mit kaltem Wasser gewaschen, in Pfannen mit Dampfdoppelboden und Rührwerk getrocknet, durch Siebe geschlagen und in Holzfässer verpackt.

Das Produkt muſs für die Pulverfabrikation chlorfrei sein; es werden garantiert z. B. von der Fabrik Vorster & Grüneberg in Kalk bei Köln in 100 Teilen Salpeter höchstens 0,0067 Chlor und 0,005 Unlösliches.

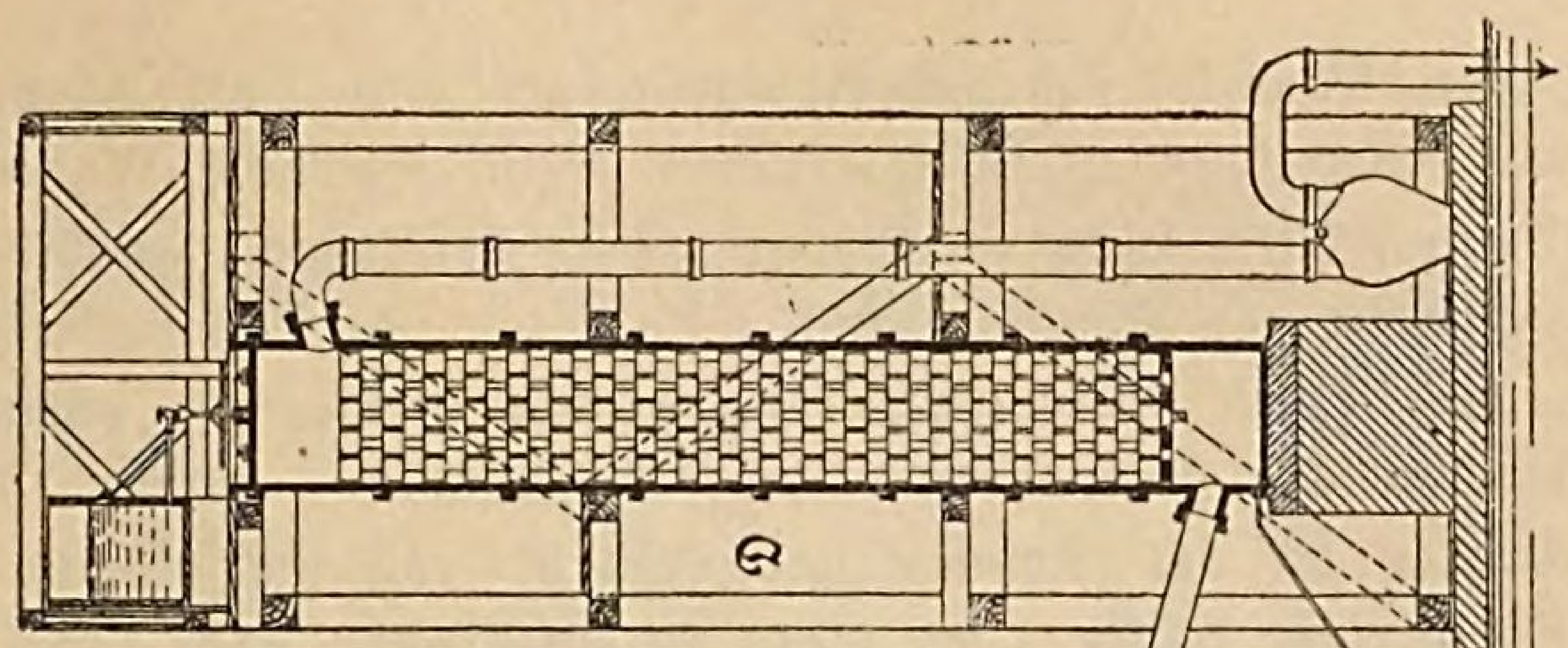
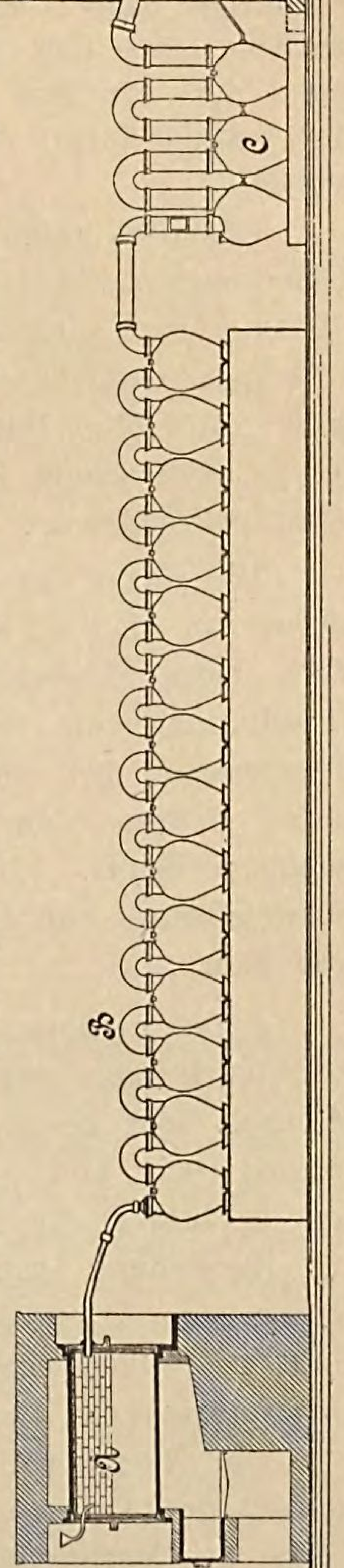



Fig. 48.

Natriumnitrit NO_2Na wird für die Farbenfabriken durch Schmelzen von Chilesalpeter (100) mit metallischem Blei (285) in gufseisernen Kesseln bei 420—500° hergestellt: $NO_3Na + Pb = NO_2Na + PbO$. Die Schmelze wird durch Krystallisation gereinigt.

Salpetersäure.

Die Salpetersäure, NO_3H, die rauchende, höchst ätzende Flüssigkeit von 86° Siedep. und 1,43 sp. Gew. bei 15°, wird nur aus Natronsalpeter, durch Destillation mit $^1/_2$ bis 1 Mol. konzentrierter Schwefelsäure, gewonnen. In der Regel wendet man 1 Mol. SO_4H_2, oder etwas weniger, an:

$$NO_3Na + SO_4H_2 = NO_3H + SO_4NaH.$$

Die Salpetersäure wird wegen der niedrigen Umsetzungstemperatur des Salpeters zu Bisulfat farbloser, als wenn halb soviel Schwefelsäure angewandt, und neutrales Natriumsulfat erzeugt wird; auch läfst sich das schmelzende Bisulfat leichter aus der Retorte entfernen und die wenigen Untersalpeterdämpfe können leichter kondensiert werden. Die Schwefelsäure wird von 60—62° Bé angewandt, konzentriertere nur für Salpetersäurehydrat von 1,5—1,52 sp. Gewicht; verdünntere Schwefelsäure greift die eisernen Retorten stark an. Das Destillat hat meistens ein sp. Gew. von 1,34—1,38.

Die Destillation geschieht im Grofsen aus gufseisernen liegenden Cylindern für je 400 kg Beschickung, Fig. 48 A[1]), welche an den Stirnflächen mit Steinplatten verschlossen und deren obere Hälfte zuweilen mit säurefesten Steinen ausgesetzt sind (heifse Salpetersäuredämpfe greifen Gufseisen wenig an, wohl aber kalte); die entweichenden Säuredämpfe werden — ähnlich wie bei Salzsäure — in einer Reihe von Steinzeug-Bombonnes B, oder in einem System von senkrechten Thonröhren nach Guttmann (für kleinere Betriebe auch in Thonkühlschlangen) verdichtet, hier natürlich ohne Wasser. Die nicht verdichteten

[1]) Österreichischer Verein für chem. und metallurg. Produktion in Aufsig a. E.

roten Dämpfe von Salpetriger Säure und Untersalpetersäure treten in einen mit Thonringen gefüllten Turm D, in welchem Wasser herabfliefst, die roten Dämpfe zu verdünnter Salpetersäure auflösend, welche sich in den Bombonnes C sammelt. Gewöhnlich sind 2 Retorten mit 2 parallelen Reihen Bombonnes mit einem Turm verbunden. Die ersten Bombonnes enthalten Schwefelsäure, die letzten das flüchtigste Chlor, die mittleren können fast reine Säure liefern. Immer ist das Rohdestillat gefärbt von aufgelöster Untersalpetersäure und Salpetriger Säure; um diese zu entfernen, wird durch die in Bombonnes befindliche Säure Luft geblasen, welche die roten Dämpfe und auch einen Teil des Chlors fortführt, leichter noch, wenn dabei erwärmt wird („Bleichen" der Salpetersäure); die roten Gase werden in denselben Entwickelungsturm geleitet.

Chemisch reine Säure erhält man durch Destillation der rohen aus Glasretorten, wobei das Chlor zu Anfang übergeht; bei genügender Verdünnung wird eine farblose Säure erhalten. Säuren, welche stärker als 1,42 spez. Gewicht sind, verdünnen sich beim Destillieren, unter Ausgabe von roten Dämpfen und Sauerstoff; schwächere verstärken sich bis zu etwa jenem spez. Gewicht und 123° Siedep. (bei gewöhnlichem Atmosphärendruck).

Die rote rauchende Salpetersäure ist eine rohe Salpetersäure von über 1,4 spez. Gewicht, durch reichliche Mengen Untersalpetersäure bezw. Salpetrige Säure rot gefärbt. Sie wird gewonnen durch Destillation von Salpeter mit weniger Schwefelsäure bei höherer Temperatur, bei welcher ein Teil der Salpetersäure zerfällt; meistens unter Zusatz von etwas Stärkemehl, welches die Salpetersäure leicht reduziert. Diese rote rauchende Säure ist meistens reich an Schwefelsäure und Chlor, sie wirkt kräftiger oxydierend, als die farblose Säure.

Anwendung. Nur selten wird freie Salpetersäure zur Schwefelsäurefabrikation angewendet, sondern meistens Salpeter. In gröfsten Mengen dient sie zur Herstellung von organischen Nitroverbindungen: Nitroglycerin und Schiessbaumwolle für die Sprengtechnik, namentlich seit 2 Jahren für rauchloses Pulver; ferner in erheblichen Mengen zur Herstellung von Nitrobenzol, -toluol etc. für die Anilinfarben; ferner zum Ätzen der Metalle (Kupferstich etc.); zur Scheidung von Gold und Silber (Scheidewasser), für Salpetersaures Silber, in chemischen Laboratorien etc.

Der Versand geschieht nur in Glasballons; wegen der Gefährlichkeit des Transportes stellt man die starke Säure am liebsten am Platze des Verbrauchs her, wenn man für das Bisulfat (für Soda) Verwendung hat.

Gehalt der Salpetersäure (Lunge und Rey)

Spec. Gew. (15° zu Wasser von 4°)	Grade Baumé	100 Gewichtsteile enthalten NO_3H in Grammen	100 ccm enthalten NO_3H in Grammen
1,000	0	0,10	0,1
1,025	3,4	4,60	4,7
1,050	6,7	8,99	9,4
1,075	10,0	13,15	14,1
1,100	13,0	17,11	18,8
1,125	16,0	21,00	23,6
1,150	18,8	24,84	28,6
1,175	21,4	28,63	33,6
1,200	24,0	32,36	38,8
1,225	26,4	36,03	44,1
1,250	28,8	39,82	49,8
1,275	31,1	43,64	55,6
1,300	33,3	47,49	61,7
1,325	35,4	51,53	68,3
1,350	37,4	55,79	75,3
1,375	39,4	60,30	82,9
1,400	41,2	65,30	91,4
1,425	43,1	70,98	101,1
1,450	44,8	77,28	112,1
1,475	46,4	84,45	124,6
1,500	48,1	94,09	141,1
1,510	48,7	98,10	148,1
1,520	49,4	99,67	151,5

Jod.

Das Jod, spurenweis im Meerwasser enthalten, wird heute gröfstenteils aus den Mutterlaugen des Natronsalpeters in Chile, in geringerer Menge aus der Asche schottischer, französischer und norwegischer Seepflanzen gewonnen. Da der Quellen des Jods nur wenige sind und seine Anwendung für Jodoform, Jodkalium, Jodol und einige Farbstoffe eine sehr wechselnde ist, so ist das Jod zu einem Speculationsartikel geworden, dessen Preis, zum Theil durch Konventionen der wenigen Produzenten festgesetzt, sehr bedeutenden Schwankungen unterliegt.

Der Export Südamerikas betrug 1888: 914 DCtr., der Verbrauch der Erde wird auf 1840 DCtr. geschätzt; Südamerika allein könnte die 10fache Menge des Gesamtbedarfs produzieren. Ein bis Ende 1889 bestandener Vertrag sprach $40\frac{1}{2}$ % aller Verkäufe — innerhalb einer Maximalsumme — den europäischen, den Rest den amerikanischen Fabrikanten zu; der Preis beträgt jetzt etwa 28 Mark für 1 kg.

Der Chilesalpeter enthält 0,05%, selten bis 0,5% Jod, meist als Jodat, weniger als Jodid. Die von dem auskrystallisierten Salpeter bleibenden Mutterlaugen werden mit Natriumbisulfit in richtiger Menge versetzt, wodurch das Jod der Jodsäure ausfällt:

$$2JO_3H + 5SO_2 + 4H_2O = 2J + 5SO_4H_2.$$

Das Jod des Jodnatriums wird aus dem Filtrat, nachdem zunächst durch Eindampfen und Krystallisierenlassen wieder Salpeter entfernt ist, durch Einleiten von Chlor gewonnen, oder durch Fällen mit Kupfervitriol und Schwefliger Säure; im letzteren Falle fällt Kupferjodür, CuJ, aus. Der Jodschlamm wird in Filterpressen filtriert und kommt als 80—85prozentiges Rohjod in den Handel; das Kupferjodür als solches. Das Rohjod wird meist an Ort und Stelle raffiniert durch Destillation aus eisernen Retorten und Auffangen der violetten Joddämpfe in mehreren mit einander verbundenen Steingutvorlagen. Das Kupferjodür verarbeitet man mittels Pottasche direkt auf Jodkalium; oder man fällt das Kupfer erst mit Schwefelwasserstoff und sättigt das Filtrat mit Pottaschelösung. Das für die Fällung des Jods erforderliche Natriumbisulfit wird aus Soda gewonnen, die man durch Glühen von Salpeter mit Kohle herstellt.

In der Normandie und Bretagne, sowie namentlich in Schottland werden verschiedene Meeresalgen- und -tange auf Jod, gleichzeitig auf Soda, Chlornatrium, Chlorkalium, Kaliumsulfat und Schwefel verarbeitet. Die an der Sonne getrockneten Pflanzen werden in Gruben eingeäschert; um dem Verflüchtigen von Jod (als NaJ etc.) vorzubeugen, bei möglichst niedriger Temperatur; neuerdings, seitdem sich gröfsere Fabriken der alten Kleinindustrie angenommen haben, auch in geschlossenen eisernen Cylindern. Die geschmolzene oder gesinterte Asche, Kelp (Schottland) oder Varec (Normandie) genannt, enthält 0,2—2% Jod als Jodid. Sie wird mit Wasser ausgelaugt, aus der Lösung werden durch systematisches Eindampfen und Krystallisierenlassen Kali- und Natronsalze gewonnen, ähnlich wie dies bei Schlempekohle (S. 123) beschrieben ist. Die Mutterlaugen, „Jodlaugen", enthalten noch Sulfide und Sulfite, durch Reduktion von Sulfaten beim Glühen mit Kohle entstanden; sie werden mit Schwefelsäure angesäuert, worauf Schwefelwasserstoff entweicht und Schwefel ausgefällt wird; die nun bleibende Lösung wird mit nach und nach zugesetztem Braunstein destilliert, bis keine Joddämpfe mehr kommen; mehr Braunstein würde Chlor, bezw. Chlorjod frei machen. Oder man fällt aus der Lösung das Jod durch Einleiten von Chlor aus. Das Rohjod wird durch Destillation wie oben gereinigt. Oder man fällt aus den Laugen vor Abscheidung der Sulfate und Carbonate mit unterchlorigsaurem Natron und Aceton Jodoform CHJ_3 aus. — Eine grofse Glasgower Fabrik verarbeitete jährlich 120000 DCtr. Kelp, woraus 50000 DCtr. Natronsalze, 25000 DCtr. KCl, 15000 DCtr. Kaliumsulfat, 10000 DCtr. Schwefel und 650 DCtr. Jod gewonnen wurden. Heute sind die Kelp- und die Varecindustrie einerseits durch die Stafsfurter Kaliindustrie, andererseits durch das südamerikanische Jod sehr zurückgegangen.

Borax, $Na_2B_4O_7 (= Na_2O, B_2O_3) + 10H_2O$.

Die früher so wichtige Gewinnung des Borax und der Borsäure aus den Borsäure-Fumarolen Toscanas hat keine erhebliche Bedeutung mehr, seitdem auf den Cordilleren in Chile grofse Lager von Boronatrocalcit, $Na_2O, 2CaO, 6B_2O_3, 18H_2O$, und jüngst in Kleinasien Borocalcit, $CaO, 2B_2O_3$, aq, aufgefunden sind. Stafsfurt liefert jährlich 150 t Boracit, $6MgO, 8B_2O_2, MgCl_2$. Die grofsen Hamburger Boraxfabriken — Hell & Stahmer stellen täglich bis 10 t Borax her —, ebenso Kunheim u. A. verarbeiten jetzt nur den Borocalcit, welcher reiner als der gips- und kochsalzreiche Boronatrocalcit ist. Beide Rohstoffe werden durch Kochen mit Sodalösung aufgeschlossen; nach Entfernung des CO_3Ca krystallisiert Rohborax aus, den man durch einmaliges sehr langsames Umkrystallisiren reinigt. Die Laugen aus Boronatrocalcit enthalten sehr viel Glaubersalz. Freie Borsäure, $B_2O_3, 3H_2O$, wird aus Borocalcit mit Salzsäure gewonnen.

Borax wird namentlich für leicht schmelzende Gläser, Emails, Glasuren, Porzellanfarben, zum Schmelzen und Löten von Metallen (als Metalloxyde lösend), als Zusatz zu Glanzstärke etc. verwendet.

Alaun und Thonerdeverbindungen.

Seit Alters ist der Alaun bekannt, schwefelsaure Kali-Thonerde, $SO_4K_2, (SO_4)_3Al_2, 24H_2O = (SO_4)_2KAl, 12H_2O$, welcher leicht in regulären grofsen Octaëdern krystallisiert. Dieser gewöhnliche Kali-Thonerde-Alaun ist der Repräsentant für die ganze Klasse der Alaune, in denen die Thonerde durch Eisenoxyd, Chromoxyd, Manganoxyd, das Kali durch Natron, Rubidium, Ammonium etc. ersetzt werden kann, z. B. Kali-Chromalaun $(SO_4)_2CrK, 12H_2O$; Eisen-Ammoniakalaun $(SO_4)_2Fe(NH_4), 12H_2O$.

Der, bei weitem wichtigste, Kali-Thonerdealaun löst sich in $^1/_3$ seines Gewichts siedendem und in 7—8 Teilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Er schmilzt bei 92^0 im Krystallwasser, dasselbe bei 100^0 langsam verlierend; bei stärkerem Erhitzen beginnt er Schwefelsäure abzugeben und in basische, schwerer lösliche Salze überzugehen, „gebrannter Alaun“. Alaun schmeckt zusammenziehend, reagiert sauer[1]) und löst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwickelung. „Neutraler“ Alaun heifst eine mit Thonerdehydrat digerierte, oder mit wenig Alkali oder Kalk versetzte noch klare Alaunlösung; aus dieser scheidet sich beim Verdunsten bei mäfsiger Temperatur Alaun in Würfeln ab, der „kubische Alaun“, dessen Zusammensetzung mit den gewöhnlichen Octaëdern identisch ist.

Bei der Verwendung des Alauns ist das Kali ohne Bedeutung; dasselbe hat nur die Aufgabe, das Thonerdesalz schwerer löslich zu machen und seine Reinigung zu erleichtern. Der Alaun dient in erster Linie zur Zeugfärberei und -Druckerei, zum Befestigen schwach saurer Farbstoffe als Thonerdesalz auf der Faser, namentlich von Alizarinrot. Dazu mufs er durchaus eisenfrei sein, Eisen giebt violette Farben. Ferner dient Alaun zur Weifsgerberei und zum Leimen des Papiers. Statt der alten Leimung mit tierischem Leim ist jetzt die vegetabilische Leimung allgemein üblich; man versetzt den Papierbrei mit Colophonium (Harz), in Natronlauge gelöst und suspendiert, und mit Thonerdesalz, dadurch entsteht ein Niederschlag von harzsaurer Thonerde, welcher neben freiem Harz die Papierfasern zusammenklebt.

[1]) Gegen Methylorange neutral.

Der Natronalaun hat dem Kalialaun gegenüber den Nachteil viel leichterer Löslichkeit, so dafs er nur wenig dargestellt wird; Ammoniakalaun ist fast so schwer löslich wie Kalialaun und hatte früher, ehe man die billigen Stafsfurter Kalisalze besafs, grofse Bedeutung.

Der Alaun ist in jüngster Zeit mehr und mehr verdrängt worden durch das

Thonerdesulfat $(SO_4)_3Al_2$, $18H_2O$. Dasselbe krystallisiert schlecht, in sehr leicht löslichen Blättchen (1 Teil Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur 1 Teil, bei 100^0 11 Teile krystallisiertes Salz), ist deshalb schwerer von Eisen etc. und anderen Salzen und von freier Schwefelsäure zu reinigen. Es wird in Deutschland seit den 40er Jahren als „konzentrierter Alaun", in England seit 1855 fabriziert, und hat den Alaun zunächst aus der Papierfabrikation vollständig, seit kurzem auch aus der Färberei ziemlich verdrängt, seitdem er chemisch rein in den Handel kommt.

In Deutschland wurden hergestellt:

	Alaun	Thonerdesulfat
1874	2500 t	500 t
1890	4460 t	31000 t
Wert 1 t etwa	124 Mk.	71 Mk.

An neuen Absatzgebieten hat sich Thonerdesulfat einen hervorragenden Platz unter den chemischen Reinigungsmitteln der Abwässer erobert; einem Abwasser mit Kalkmilch zugesetzt, scheidet es Thonerdegallerte ab, welche ausgezeichnet klärend für suspendierte Schmutzstoffe wirkt. — Die Thonerdesulfat-Fabrikanten verbrauchen erhebliche Mengen Schwefelsäure, und zwar als „Kammersäure" von 50^0 Bé.

Ältere Alaungewinnung.

Der Alaun kommt vereinzelt als Auswitterungsprodukt auf kalihaltigen vulkanischen Gesteinen in der Nähe von Vulkanen vor; reichlicher findet sich ebenda der Alaunstein, Alunit, Alaunfels, ein basisches Kali-Thonerdesulfat: SO_4K_2, $(SO_4)_3Al_2$, $2Al_2O_3$, $6H_2O = (SO_4)_2(AlO)_3K + 3H_2O$, ein Produkt der Einwirkung Schwefliger Säure und Luft auf Laven, Trachyt etc.; ein krystallinisches, in Wasser unlösliches Gestein, rein mit 38,5% SO_3, 37,2% Al_2O_3, 11,4% K_2O und 12,9% H_2O. Es findet sich bei Tolfa bei Civita Vecchia, auf den Vulkanischen Inseln, in Ungarn etc. Der Alaunstein wird in Haufen oder Schachtöfen bei $500—800^0$ gebrannt, dadurch geht Wasser fort, die Verbindung zerfällt und wird zum Teil löslich; durch stärkeres Brennen geht Schwefelsäure verloren. Man läfst zum weiteren Aufschliefsen unter Anfeuchten mehrere Monate lang an der Luft liegen, und laugt den Brei mit mäfsig warmem Wasser aus; Alaun löst sich und Thonerde bleibt zurück. Die Lösung, welche „basischen Alaun" s. S. 132, enthält, wird vorsichtig eingedunstet und giebt den „kubischen" oder „römischen" (von Tolfa) Alaun, welcher früher wegen seiner Reinheit sehr geschätzt war; durch die überschüssige Thonerde wurde alles Eisen ausgefällt.

Wichtiger für die Alaungewinnung waren der Alaunschiefer und die Alaunerde, ersterer im Silur und Devon in Schweden, Schottland, bei Lüttich etc., letztere im Tertiär, zusammen mit Braunkohle, in der norddeutschen Tiefebene (Bornstedt bei Eisleben, Muskau, Schwemmsal bei Düben) in Böhmen bei Pilsen und Eger (Starks Werke) vorkommend. Der Alaunschiefer und die Alaunerde sind bituminöse Thonschiefer, durchsetzt von kleinen Kryställchen Eisenkies (durch Reduktion von Eisensulfat entstanden;) sie enthalten 10—20% Al_2O_3 an Kieselsäure gebunden, bis 20% FeS_2, zuweilen auch etwas freien Schwefel und in der Regel etwas Kali und Natron. Sehr eisenkiesreiche Schiefer, „Vitriolschiefer", werden nur auf Eisenvitriol oder rauchende Schwefelsäure verarbeitet (s. S. 57.)

Die Alaunerze verwittern an der Luft bei Gegenwart von Wasser; der Eisenkies oxydiert sich nach der Gleichung:

$$FeS_2 + 7O + H_2O = FeSO_4 + SO_4H_2.$$

Die frei werdende Schwefelsäure zersetzt die kieselsaure Thonerde; ebenso oxydiert sich auch das neutrale Eisenoxydulsulfat unter Bildung basischer Eisenoxydsalze und freier Säure:

$$2FeSO_4 + O + H_2O = Fe_2O_3, SO_3 + SO_4H_2.$$

Nach dem Verwittern enthalten die Erze lösliches Thonerdesulfat, das oft als „Haarsalz", „Federsalz", $(SO_4)_3Al_2 + 18H_2O$, auswittert. Man läſst die Erze, auf festgestampftem Boden zu Halden geschichtet, welche von Luftkanälen durchzogen sind, jahrelang verwittern, dabei findet Erwärmung statt, die sich bis zur Entzündung steigern kann. In Ampsin bei Lüttich auf den über 300 Jahre alten Alaunwerken von Laminne (der dortige Schiefer enthält 2½% Kali) werden seit Anfang dieses Jahrhunderts die Röstgase aus den dortigen Zinkblende-Röstöfen durch Kanale in alte schon ausgelaugte Alaunschieferhalden geleitet, gleichzeitig mit Luft und Wasserdampf; die Schweflige Säure wird durch die Thongesteine (als Kontaktsubstanz ausgezeichnet) zu Sulfat gebunden, so daſs man nicht nur die Röstgase unschädlich und nutzbar macht, sondern auch lösliches Thonerdesulfat fast ohne Kosten erhält.

Das Auslaugen der Sulfate geschieht auf den Halden oder in gemauerten Cisternen. Die Laugen werden häufig gradiert, d. h. über Dornenwände herabtropfen gelassen, wodurch sie konzentriert, und Gips und Eisenoxydsulfat als Dornstein entfernt werden.

Die vollständige Entfernung des Eisens ist nunmehr Hauptsache. Das gelöste Eisenoxydsalz krystallisiert mit Thonerdealaun zusammen, Eisenoxydulsulfat dagegen läſst sich durch Krystallisieren vom schwerer löslichen Alaun trennen. Gröſsere Mengen Eisensalze reduziert man deshalb vollständig durch Einstellen von metallischem Eisen oder durch Schweflige Säure zu Oxydulsulfat und läſst dies nach dem Eindampfen vor dem leicht löslichen Thonerdesulfat, vor dem Zusetzen des Kalisalzes, oder nach der Ausscheidung des Alauns krystallisieren. Bei kleineren Eisenmengen oxydiert man alles Eisen zu Oxydsalz; bei Gegenwart von etwas Alkali oder basischem Thonerdesalz wird durch Stehenlassen oder Eindampfen bei reichlicher Luftzufuhr das Eisen als Oxydhydrat, „Eisenschlamm", „Vitriolschmand" gefällt; diese Fällungen finden geglüht als Anstrichfarbe Verwendung. Dabei fällt aber mit dem Eisen auch Thonerde aus, als basisches Sulfat oder event. Thonerde-Kalisulfat (Alunit),

namentlich wenn zum Sieden erhitzt wird. Versetzt man eine Lösung, welche Thonerde und Eisenoxydul enthält, mit Bleisuperoxyd, so fällt alles Eisen als Fe_2O_3, PbO_2 aus, und die Thonerde bleibt vollständig gelöst; das gefällte eisenhaltige Bleisuperoxyd kann durch Ausziehen mit verdünnter Salpetersäure regeneriert werden. Auch durch Ferrocyankalium kann Eisen ausgefällt werden.

Das Eindampfen geschieht in Bleigefäſsen, auch in Guſseisen- (wenn Eisen in Lösung ist) oder gemauerten Pfannen bis 35—40° Bé, event. nach voraufgegangenem Krystallisierenlassen von Eisenvitriol, Gips etc.; zu der geklärten Lauge wird eine hinreichende Menge Kalisalz zugesetzt; das billigste Chlorkalium, wenn noch eine zur Alaunbildung genügende Menge fremder Sulfate in Lösung ist, sonst Kaliumsulfat. Beim Umrühren scheidet sich der Alaun als „Mehl" ab, oder „Rohalaun", der geschleudert und ein- bis zweimal in Bleigefäſsen umkrystallisiert wird. Er kommt meist in groſsen Octaëdern, seltener als Mehl krystallisiert, oder gemahlen in den Handel.

Die Mutterlaugen können auf Eisenvitriol, oder Eisenrot und Schwefelsäurehydrid verarbeitet werden.

Gewinnung von Thonerdesulfat.

Die niedrigen Schwefelsäurepreise haben es ermöglicht, statt des schwefelsäurehaltigen Alaunsteins und der Schwefelkies führenden Alaunerde, schwefelfreie Thonerdeverbindungen mit Schwefelsäure aufzuschlieſsen. Aus diesen Rohstoffen wird das heutige Thonerdesulfat hergestellt, während die alte Verarbeitung des Schiefer mehr und mehr verlassen wird.

Der Hauptrohstoff für Thonerdesulfat ist der Kaolin (Porzellanthon) welcher in seinen besten Sorten auch zur Porzellanfabrikation dient; derselbe soll möglichst eisen- und kalkfrei sein. Vorzüglich geeignet ist der englische weiſse Kaolin, China clay, welcher an der Küste von Wales in groſsen Lagern vorkommt, dort geschlämmt und in Filterpressen abgepreſst wird. Auch die Kaoline von Amberg und der Pfalz sowie böhmische u. a. werden verwendet. Kaolin hat rein die Zusammensetzung Al_2O_3, $2SiO_2$, $2H_2O$ mit 39,2 % Al_2O_3, 47,1 % SiO_2 und 13,7 % Wasser. Um ihm die fettige Beschaffenheit zu nehmen, und ihn porös und leichter aufschlieſsbar zu machen, wird er zunächst geglüht; dann in Bleipfannen in 48—50 grädige Schwefelsäure (Kammersäure noch etwas verdünnt) eingetragen unter schwachem Erwärmen und Rühren; stärkere Schwefelsäure wirkt langsamer. Die Masse schäumt und wird bald unter lebhafter Reaktion breiartig von ausgeschiedener Kieselsäure, welche als Anhydrid ungelöst bleibt. Nach einigem Stehen wird die erstarrte Masse mit Wasser ausgelaugt, die unlösliche Kieselsäure mit Silicaten (Gips, Eisen etc.) durch Filterpressen abfiltriert — dieser Rückstand wird zu Ultramarin oder zum Beschweren von Pappe verwendet — und die Lösung zur Krystallisation eingedampft.

Für die Papierfabrikation wird so weit eingedampft, daſs der ganze Rückstand zu einem kompakten Kuchen erstarrt, welcher unmittelbar in

den Handel geht. Das ganz eisen- und säurefreie Erzeugnis für die Färberei wird durch Abpressen in Filterpressen und event. nochmaliges Auflösen und Krystallisierenlassen gereinigt. Eisen kann auch entfernt werden wie S. 134 angegeben; freie Säure kann vermieden werden, zum Aufschliefsen des Kaolins ist ein Überschufs von Schwefelsäure nicht erforderlich. Die Weichheit der Bleigefäfse macht Schwierigkeiten.

Bauxit ist ein anderer, jetzt viel benutzter Rohstoff für Thonerdesulfat. Ursprünglich bei Baux im südlichen Frankreich gefunden, findet er sich jetzt reichlich in Frankreich (Arles, Montpellier) und England, auch in der Krain, Nordamerika, spärlich in Deutschland. Er scheint ein Verwitterungsprodukt des Basaltes zu sein und enthält neben wenig Kieselsäure wesentlich 50—65% Thonerde und 1—30% Eisenoxyd als Hydrate. Bauxit wird mit einer nur für die Thonerde ausreichenden Menge Schwefelsäure gelöst und das mitgelöste Eisen, event. nach voraufgegangener Oxydation, durch Einrühren von Bauxitpulver und Stehenlassen, oder wie S. 134 angegeben, entfernt.

Kryolith (Eisstein), Fluoraluminium-Fluornatrium, $AlF_3, 3NaF$, ist ein bis jetzt nur in Grönland, hier aber in mächtigen Lagern gefundenes, durch Reinheit ausgezeichnetes Mineral, welches früher sehr viel, jetzt wegen seines hohen Preises nur noch in wenigen Fabriken (Nordamerika, Kopenhagen) auf Thonerdesulfat verarbeitet wird. Man benutzt ihn jetzt vorzugsweise zum Trüben von Glas und zur Aluminiumfabrikation. Kryolith läfst sich zwar durch konzentrierte Schwefelsäure aufschliefsen, aber die dabei entweichende Flufssäure macht dies Verfahren praktisch unbrauchbar; auch würde man die beiden Sulfate trennen müssen. Man schliefst durch Glühen mit Kohlensaurem Kalk in Flammöfen auf:

$$AlF_3, 3NaF + 3\,CO_3Ca = Al(ONa)_3 + 3\,CaF_2 + 3\,CO_2.$$

Die Glühmasse giebt an Wasser lösliches Natriumaluminat ab, eine eisenfreie Lösung von Thonerde in Natronlauge, während Fluorcalcium ungelöst bleibt. Kohlensäure (z. B. die beim Glühen entweichende) in die Lösung des Aluminats eingeleitet, fällt daraus Thonerdehydrat, während die Lauge als Nebenprodukt Soda liefert (vgl. S. 98). Das Thonerdehydrat giebt, in Schwefelsäure gelöst, reines Thonerdesulfat.

Andere Thonerde-Präparate.

Thonerde, Aluminiumoxyd dient jetzt fast ausschliefslich zur Fabrikation des Aluminiummetalles, welches daraus elektrolytisch abgeschieden wird (Neuhausen). Das Aluminiumoxyd wird aus Bauxit gewonnen durch Glühen (nicht Schmelzen) mit Soda, Lösen in Wasser und Ausfällen mit Kohlensäure, ähnlich wie beim Kryolith. Aluminiumoxyd

mufs für Aluminium frei von Kieselsäure und Eisen sein, wie es in mehreren deutschen Fabriken auch für das Ausland erzeugt wird.

Essigsaure Thonerde ist eine der wichtigsten Beizen für den heutigen Zeugdruck. Sie wird zumeist in den Druckereien selbst hergestellt, als Lösung, durch Zersetzen von Thonerdesulfat oder Alaun mit essigsaurem Blei oder Kalk und Abziehen vom Blei- oder Kalksulfat. Oder die Lösung wird hergestellt aus käuflicher „Thonerde-Gallerte“, welche z. B. durch Fällung von Thonerdesulfatlösung mit Sodalösung als ein basisches Sulfat, etwa $Al_2(SO_4)(OH)_4$ erhalten wird, durch Lösen in Essigsäure.

Essigsaure Thonerde kommt auch in fester Form in den Handel. Die Lösung dissoziiert sich beim Kochen unter Entweichen von Essigsäure und Abscheidung basischer Acetate, bei niedriger Temperatur kann sie aber zu einem löslichen festen Salz zur Trockne eingedunstet werden.

Im Zeugdruck werden ferner verwendet: Rhodanaluminium, $Al(CNS)_3$, als Lösung durch doppelte Zersetzung von Rhodanbarium mit Thonerdesulfat dargestellt; salpetersaure Thonerde; Thonerdenatron, $Al(ONa)_3$, aus der Bauxit-Sodaschmelze durch Eindampfen gewonnen, bildet ein sehr leicht lösliches Pulver, meiss durch Chlornatrium und Sulfat verunreinigt und durch Spuren Vanadium grünlich gefärbt.

Ultramarin.

Der blaue Ultramarinfarbstoff findet sich in einem seltenen, im Altertume sehr geschätzten Minerale, dem Lasurstein, Lapis Lazuli, welcher in China, Tibet, Sibirien u. s. w. vorkommt. Daraus stellte man durch Pulverisieren und umständliche Schlämmoperationen die sehr kostbare Malerfarbe, das Ultramarin (Outermer) her. Das Mineral ist — dem Hauyn ähnlich — im wesentlichen ein Thonerde-Natrondoppelsilicat, worin Natron zum Teil durch Kalk, auch etwas Thonerde durch Eisenoxyd ersetzt ist, von der Zusammensetzung R_2O, Al_2O_3, $2SiO_2$, in Verbindung mit etwas Natriumsulfat und Schwefelnatrium; das letztere ist für die Färbung wesentlich, mit Säuren übergossen entwickelt Lasurstein Schwefelwasserstoff und die blaue Farbe verschwindet.

Nachdem man die Bildung blauer Verbindungen in Soda- und Kalköfen beobachtet hatte, gelang es in den 20er Jahren dieses Jahrhunderts Guimet in Frankreich und Gmelin in Deutschland, Ultramarin künstlich herzustellen. Gmelin dampfte kieselsaures Natron mit Thonerde zur Trockne und glühte mit Soda und Schwefel; die Massenfabrikation ging von Leykauf in Nürnberg aus. Aufser dem blauen Ultramarin entdeckte man grünes, violettes, rotes, gelbes und weifses Ultramarin, die aber an Schönheit und Bedeutung dem blauer weit nachstehen.

1872 wurden hergestellt (Heinzerling):

in Deutschland	in	23	Fabriken	6580	t	Ultramarin
„ Frankreich	„	6	„	1160	„	„
„ Belgien	„	1	„	450	„	„
„ Österreich	„	2	„	400	„	„

Die bis Ende der 70er Jahre noch gewachsene Produktion ist jetzt erheblich zurückgegangen, sie wird jetzt auf etwa 10000 t in Deutschland geschätzt, wovon die Hälfte ausgeführt wird; der Preis ist von 122 Mk. (1862) auf 40 Mk. (1888) und 58 Mk. (1891) für 100 kg gefallen. Die einst so blühende Ultramarinindustrie Deutschlands ist im Rückgange begriffen. Nachdem das Ultramarin die Smalte und das Berlinerblau zum Teil verdrängt hatte, wird ihm jetzt selbst durch die neuen billigeren, säurebeständigeren und stärker färbenden Anilinfarbstoffe Konkurrenz gemacht, und die deutsche Industrie wird noch durch die vermehrte ausländische Ultramarinfabrikation bedrängt. Eine von fast allen deutschen Fabriken 1890 gegründete Aktien-Gesellschaft „Vereinigte Ultramarinfabriken vormals Leverkus, Zeltner & Consorten“ mit dem Sitz in Nürnberg hat die Lage etwas gebessert.

Ultramarinblau ist zwar durchaus licht-, luft- und seifenecht, wie kein anderer Farbstoff, es gewinnt an der Luft an Schönheit; aber es ist äufserst unecht gegen die schwächsten Säuren, selbst gegen Alaunlösung. Es findet Anwendung für Buntpapier und Tapetendruck, zum Malen und Tünchen auf Kalk in der Zimmermalerei als Wasserfarbe; hier ist es als durchaus nicht giftig besonders beliebt; auch in der Wasserglasmalerei; ferner zum Entfärben gelblicher Stoffe, namentlich von weifsem Papier (Smalte ist dazu nicht so gut, weil es die Federn angreift), von Wäsche und Zucker (solcher Zucker eignet sich nicht zum Einmachen, weil er mit Pflanzensäuren H_2S entwickelt). Aus dem Zeugdruck ist Ultramarin z. T. durch Methylenblau verdrängt.

Darstellung. Ultramarin wird dargestellt durch Glühen von weifsem Thon (Kaolin) mit kohlensaurem Natron, Schwefel und Kohle bei möglichstem Luftabschlufs; es entsteht in Säuren lösliches Natron-Thonerde-Doppelsilicat, chemisch verbunden mit Schwefelnatrium; die Kohle dient zur Reduktion des aus Schwefel und Soda gebildeten Sulfats. Als Thon werden dieselben Sorten angewandt, welche zur Thonerdesulfatfabrikation dienen, z. B. China clay von Wales, Al_2O_3, $2SiO_2$, $2H_2O$; derselbe wird, damit er sich leichter pulvern läfst, bei mäfsiger Temperatur gebrannt. Die Soda wendet man als dichte, 95grädige Leblancsoda an, deren Verunreinigungen nicht unwesentlich zu sein scheinen; den Kohlenstoff als Colophonium oder Stein- und Braunkohlenpech; den Schwefel als reinen Schwefel.

Das gewöhnliche Soda-Ultramarin wird durch Einverleibung von mehr Kieselsäure widerstandsfähiger gegen Alaunlösung; man setzt

deshalb für das in der Papierindustrie verwendete Kieselsäure-Ultramarin auf 100 Kaolin 5—10% Kieselsäure als gefällte Kieselsäure (z. B. in der Thonerdesulfatindustrie abfallend) oder als Infusorienerde oder Quarz hinzu. Dieses Kieselsäure-Ultramarin ist rotstichiger als das kieselsäureärmere Soda-Ultramarin.

Die Soda des Ultramarinsatzes kann ganz oder teilweise durch Natriumsulfat ersetzt werden, dann bleibt der Schwefel event. ganz fort und die Kohle wird vermehrt; das so dargestellte Sulfat-Ultramarin wird zunächst als Grün gewonnen, welches durch nachheriges Rösten in Blau verwandelt wird. Sulfatultramarinblau ist mit Sodaultramarin identisch; das Grün ist anders zusammengesetzt und kann nur mit Sulfat hergestellt werden. Das ursprüngliche Ultramarin war Sulfat-Ultramarin. Büchner lehrte das Blau mit Soda in einem Brande herstellen und hat auch das Kieselsäure-Ultramarin dargestellt und zuerst Muffeln verwendet.

Beispiele von (älteren) Ultramarinsätzen:

	1	2	3	4
Kaolin	100	100	100	100
Soda	90	100	41	—
Sulfat	—	—	41	83—100
Schwefel	100	60	13	—
Kohle	4	12	17	47
Colophonium	6	—	—	—
Kieselsäure	event. 5—10		—	—

Der Satz wird als Ganzes trocken gemahlen und dadurch gleichzeitig innigst gemischt.

Die üblichen Sätze für Ultramarin sind sehr unrationell; man gebraucht theoretisch für 100 Sodaultramarin 34 CO_3Na_2 und 15 S, in Wirklichkeit nimmt man bis 60 CO_3Na_2 und bis 60 S; der überschüssige Schwefel verbrennt zu Schwefliger Säure und geht verloren; diese dient zum Teil dazu, den Luftzutritt zu beschränken und die Ultramarinmutter in Blau zu verwandeln (s. u.). Die Verdichtung der durch die Fugen des Tiegels oder der Muffel in den Rauchkanal entweichenden stark verdünnten Säure ist bisher nicht recht gelungen. Der Überschufs an kohlensaurem Natron bleibt als solcher oder als Sulfat bezw. Sulfit im Rohultramarin, wird nachher durch Auswaschen entfernt und geht ebenfalls verloren.

Das Brennen geschieht in Tiegeln oder in Muffeln. Die Tiegel (z. B. von Grofsalmerode) werden, nachdem der Satz fest hineingestampft und der Deckel mit Lehm aufgekittet ist, in Reihen neben- und übereinander in Tiegelöfen geglüht. Das Verfahren ist mühsam und teuer, die Tiegel halten nur 4—5 Brände; doch fällt das „Tiegelultramarin“ durch die ganze Masse sehr gleichmäfsig blau aus. Manche Fabriken brennen nur in geräumigen Muffeln. Die aus Chamotte-

platten zusammengesetzte, oben häufig nur mit Chamottesteinen gedeckte, Muffel A, Fig. 49, grössere mit einer mittleren Stützwand B, wird von einer

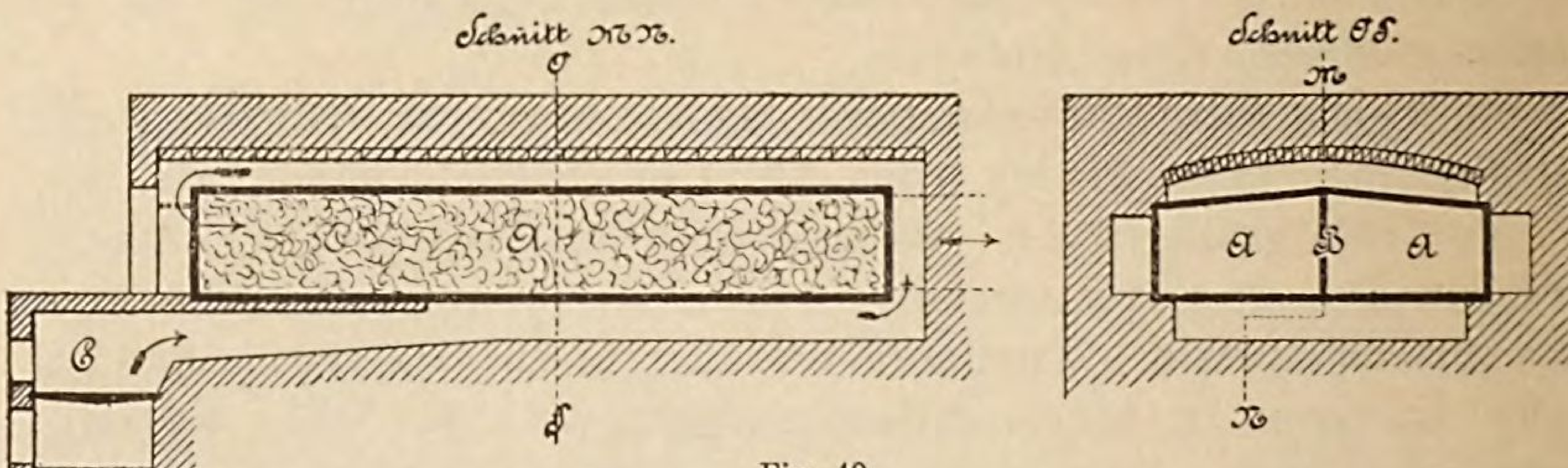


Fig. 49.

oder zwei davor liegenden Rostfeuerungen C von unten, oben und seitlich möglichst gleichmäfsig geheizt; in die Muffel wird der Satz fest hineingestampft, dann ganz langsam angeheizt, die Temperatur bis zur hellen Rotglut gesteigert und nach dem Löschen des Feuers durch Verschliefsen der Rauchzüge sehr langsam abgekühlt. Schmelzen oder Sintern ist zu vermeiden. Das Brennen der Tiegelöfen dauert $1^{1}/_{2}$—2 Tage, das der Muffelöfen 2—4 Tage, das Abkühlen der ersteren 10, der letzteren 14—30 Tage. Diese lange Dauer erfordert grofse Anlagen; in der Fabrik von Curtius in Duisburg sind 140 Muffelöfen im Betriebe, jeder für 2000 bis 2500 kg Mischung.

Die Muffeln dürfen nicht zu porös sein, sonst geht viel Farbstoff durch Oxydation verloren; die anfängliche hohe Porosität der Muffeln verschwindet durch allmähliche Verstopfung der Poren im Betriebe. Immer ist der Inhalt der Muffeln ungleich gefärbt; im Innern hat das Blau infolge von zu geringem Luftzutritt einen Stich ins Grünliche, dann kommt reines Blau, die äufserste Kruste ist zu Weifs oxydiert.

Das Glühprodukt wird oberflächlich sortiert und das Grünliche zum Nachrösten entfernt; sodann wird in eisernen Kesseln anhaltend mit weichem Wasser gewaschen, wodurch 18% und mehr Natriumsulfat, etwas Sulfit und Thiosulfat ausgezogen werden; kalkreiches Wasser ist unbrauchbar, weil es den Farbstoff körnig macht. Der Rückstand wird in Nafsmühlen aufs feinste gemahlen; solche Nafsmühlen bestehen z. B. aus einem unteren feststehenden Stein, rings mit hohem Stahlmantel umgeben, auf demselben rotiert an einer zentralen Kurbel ein mit Schraffuren versehener kleiner Läuferstein, dessen Peripherie an dem Mantel des Bodensteines schleift; dadurch wird eine sehr wirksame Zerkleinerung erzielt. Die feinste Zerkleinerung ist unerläfsliche Bedingung, da der Farbstoff in Wasser unlöslich ist, und ungleiches Korn fleckig färben würde. Jetzt wird nochmals mit weichem Wasser gründlich ausgekocht und der Farbstoff durch Schlämmen in verschiedene Sorten zerlegt. In den vordersten Schlämmkästen setzt sich das grünlich gefärbte Gröbste, in den nächsten das Mittelfeine mit tief- und reinblauer Nüance, während das lichtblaue Feinste am längsten suspendiert bleibt; der Schmutz bleibt zurück. Oder man trennt

in Centrifugen, wobei das Gröbste den äufsersten Ring bildet, und zerschneidet die Schichten mit Messern. Dann wird in emaillierten Eisenkästen getrocknet, in Kugelmühlen trocken gemahlen und durch Cylindersiebe von feinster Seidengaze gesiebt.

Die Deckkraft des Farbstoffs ist sehr wechselnd; die verschiedenen (hundert und mehr) Nummern vom hellsten bis tiefsten Azurblau und die gewünschte Deckkraft werden durch Mischen mit Gips oder Stärkemehl hergestellt.

Das Soda- und das Kieselsäure-Ultramarin werden in einer Glühoperation hergestellt; das Sulfatultramarin erhält man zunächst als Grün, als „Ultramarinmutter", welches entweder als grüner Farbstoff in den Handel gebracht, oder nach dem Zerkleinern und Auswaschen durch Erhitzen mit Schwefel bei Luftzutritt blau gebrannt wird. Dazu dienen ebenfalls Muffel- oder liegende Röstcylinder von Eisen mit drehbarer Flügelwelle. Sulfatblau wird fast gar nicht mehr hergestellt. Das Muffelblau enthält freien Schwefel, welcher bei der Verwendung des Farbstoffs zum Zeugdruck stört.

Die chemische Zusammensetzung des Ultramarins und die Vorgänge bei seiner Entstehung sind noch nicht genügend aufgeklärt. Die Muttersubstanz scheint ein Ultramarinweifs zu sein, welches sich beim Glühen, namentlich des Sulfat-Ultramarins, bei vollkommenem Luftabschlusse zunächst bildet, aber noch nicht rein erhalten wurde; es besitzt nach Heumann die Zusammensetzung: $2(Na_2O, Al_2O_3, 2SiO_2) + Na_2S$. Dieselbe farblose Verbindung entsteht beim Glühen des Minerals Hauyn: $2(Na_2O, Al_2O_3, 2SiO_2) + SO_4Na_2$, im Wasserstoffstrom.

Dieses Weifs wird durch Säuren unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt, ohne Abscheidung von Schwefel. Wird das Weifs mit Luft, oder noch besser unter gleichzeitiger Einwirkung wasserfreier Säuren: SO_2, HCl, SO_3 etc. erhitzt, so geht es zunächst in Ultramaringrün, dann in reines Blau über; letzteres ist nach Heumann: $2(Na_2O, Al_2O_3, 2SiO_2) + Na_2S_2$. Es wird demnach zur Farbenentwickelung Zweifach-Schwefelnatrium gebildet, durch Entziehung von Natrium aus dem Weifs, welches Natrium in Form von löslichen Salzen ausgewaschen werden kann.

Demnach ist Ultramarinblau ein Thonerde-Natronsilicat, mit Zweifach-Schwefelnatrium chemisch verbunden, letzteres kann nicht oder kaum durch Wasser ausgewaschen werden. Sulfate, Sulfite und Thiosulfate, die sich meistens in kleinen Mengen im Ultramarin finden und sich auch schwierig auswaschen lassen, sind unwesentlich. Durch Säuren werden Ultramarinweifs, -grün und -blau zersetzt unter Entwickelung von H_2S; die beiden letzteren scheiden gleichzeitig Schwefel ab. — Nach anderen Forschern ist der Schwefel zum Teil als Sulfosilicat im Ultramarin enthalten.

Die direkte Erzeugung von Soda- und Kieselsäure-Ultramarin in

einer Glühoperation wird bewirkt durch den überschüssigen Schwefel, welcher zu Schwefliger Säure verbrennt; diese entzieht der Ultramarinmutter während des sehr langsamen Erkaltens unter gleichzeitigem Luftzutritt Natrium und erzeugt Blau.

Die empirische Zusammensetzung des reinsten Ultramarinblaus (nach Abzug des unaufgeschlossenen Thons etc.) schwankt zwischen den Zahlen I der nachstehenden Tabelle; aus Heumanns Formel berechnen sich die Zahlen II; kieselsäurereiches Ultramarin enthält mehr Kieselsäure und Schwefel, aber weniger Thonerde, Zahlen III.

	I.	II.	III.
Na	16,6—17,3%	20,4%	15,9—17,4%
Al	15,8—16,5	15,9	12,5—13,0
Si	17,7—18,3	16,5	19,0—19,3
S	7,7— 8,4	9,4	13,6—14,2.

Utramarinviolett und -rot kommen seit einiger Zeit in den Handel. Sie werden hergestellt aus kieselsäurereichem Ultramarin durch Einwirkung von Salzsäuredämpfen bei 200° unter Mitwirkung von Luft und Feuchtigkeit, wodurch mehr und mehr Natrium als Chlornatrium austritt. Es entsteht aus Blau zunächst Violett, dann bei niederer Temperatur Rot.

Silberultramarin erhält man rein durch Erhitzen von Blau mit Silbernitratlösung auf 120°; es bildet gelbe Körnchen von der Zusammensetzung wie Blau, das Natrium durch ebensoviel Silberatome ersetzt. Durch vorsichtiges Schmelzen mit Jodkalium oder Chlorlithium entsteht aus Silberultramarin blaues Kalium- bezw. Lithium-Ultramarin.

Ultramarin auf nassem Wege entsteht nach Knapp beim Übergießen verschiedener fester Körper, z. B. von Silicaten, Boraten, Phosphaten, Thonerde, Kieselsäure, mit einer Lösung von Natriumschwefelleber (aus Soda und Schwefel dargestellt). Nach Knapp ist in der Natriumschwefelleber eine besondere Modifikation des Schwefels, „schwarzer Schwefel", enthalten, der in sehr dünner Schicht jene festen Körper überziehend, blau erscheint. Eine gleiche Ursache soll auch die blaue Farbe des Ultramarinblaus haben. Aber wie erklärt man damit die Färbung des Ultramaringrüns, -violetts, und -rots? Die Färbung wird doch wohl, wie bei anderen Farbstoffen, auch hier wesentliche Eigenschaft einer bestimmten chemischen Verbindung sein.

Kunstdünger.

Litt.: Cohn, Die künstlichen Düngemittel. 1883. Wagner, Die rationelle Düngung. 1891.

Während durch den Stoffwechsel des Tieres organische Nährstoffe: Eiweifs, Fett und Kohlenhydrate eine Oxydation zu Kohlensäure, Wasser und Ammoniak (Harnstoff) erleiden, baut die Pflanze umgekehrt jene kompliziert zusammengesetzten organischen Stoffe wieder auf durch Reduktion der Endprodukte des tierischen Stoffwechsels, durch die „Assimilation", welche unter Mitwirkung des Sonnenlichts das grüne Chlorophyll vollzieht. Die Pflanze nimmt die Kohlensäure aus der Luft, das Wasser und den Stickstoff in der Regel aus dem Boden, letzteren als Salpetersäure, welche durch Oxydation aus organischen Stickstoffverbindungen und aus Ammoniak durch Bodenfermente entstanden ist (s. S. 124); vielleicht auch direkt als Ammoniak. Nur einzelne Pflanzen, die „Stickstoffsammler", vermögen unter Mitwirkung von Wurzelbacterien Stickstoff als solchen aus der Atmosphäre aufzunehmen; dazu gehören die Papilionaceen: Klee, Luzerne, Wicken, Lupinen, Bohnen, Erbsen u. a.

Zu Kohlensäure, Wasser, Stickstoff (und Sauerstoff) kommen als weitere Pflanzennährstoffe hinzu: die Aschenbestandteile der Pflanze, die Salze, wie Liebig zuerst nachgewiesen hat; von diesen sind für die meisten Pflanzen unentbehrlich: Kalk, Kali, Magnesia, Eisen, Phosphorsäure und Schwefelsäure, während andere, wie Natron, Kieselsäure, auch Chlor, zwar in keiner Pflanze ganz fehlen, aber doch von vielen entbehrt werden können, wie durch Kulturversuche nachgewiesen ist; kieselsäurereiche Gräser z. B. gedeihen auch ohne Kieselsäure, deren Stelle dann durch Kalk ersetzt wird. Eine Pflanze, welche nicht ihre wesentlichen Nährstoffe in ihrer Umgebung findet, verkümmert; und wenn man diese Nährstoffe dem Boden durch die Ernten entzieht, mufs man sie durch Düngung wieder zuführen, wenn nicht der Ertrag der Felder bald abnehmen soll.

Welche Rolle die einzelnen Salze im Organismus der Pflanze spielen, ist erst zum Teil aufgeklärt. Die Schwefelsäure und Phosphorsäure liefern S und P für die Eiweifsstoffe; Eisen ist ein Bestandteil des Chlorophylls; Kalk ist für das Skelett der Pflanze notwendig und neben dem Kali für die Bildung der Pflanzensäuren.

Einige dieser Nährstoffe: Magnesia, Eisen, Schwefelsäure, finden sich im Boden so reichlich, dass es in der Regel auch bei intensiver Landwirtschaft keiner Zufuhr derselben bedarf; auch Kalk ist meist genügend vorhanden, sehr kalkarme Böden düngt man mit Kalkmergel oder mit Gips, saure Böden auch mit Ätzkalk. Dagegen werden durch unsere Kulturpflanzen dem Boden alljährlich grofse Mengen von Kali, Phosphorsäure und Stickstoff entzogen, deren Menge im Boden eine beschränkte ist, und die Zufuhr dieser ist unumgänglich notwendig.

Bei Fruchtwechselbau werden z. B. einem Morgen (= $^1/_4$ ha) durch die Ernte im Mittel 8 kg P_2O_5, 15 kg K_2O und 15 kg N entzogen, die beiden ersteren hauptsächlich durch die Getreidekörner und Wurzelknollen (Kartoffeln). Die Rückgabe derselben geschah früher durch Stalldüngung, durch Kleebau und durch Brache. Durch Stalldüngung, und ebenso durch Gründüngung (Unterpflügen von Kraut), Zufuhr von Moorboden etc. wird zunächst der „Humus“ erzeugt, welcher nicht, wie man vor Liebig allgemein annahm, den Kohlenstoff als Pflanzennährstoff liefert, sondern einmal physikalisch wirkt, den Boden auflockernd, die Feuchtigkeit zurückhaltend, bezw. den Feuchtigkeitsgehalt des Bodens regelnd, die Salzlösungen festhaltend und den Boden erwärmend; sodann aber chemisch durch seine Salze und seine Stickstoffsubstanz. Wenn ein Morgen Acker alle drei Jahre 100 DCtr. guten Stalldünger bekommt, so erhält er dadurch eine jährliche Zufuhr von 3,3 kg P_2O_5, 12—17 kg K_2O und 12—17 kg N; vergleicht man damit obigen Verlust durch die Ernte, so werden Kali und Stickstoff ungefähr ersetzt, nicht aber die Phosphorsäure; an dieser würde ein jährlicher Verlust von 4,7 kg entstehen. Dieser Verlust wurde früher gedeckt durch Kleebau und Brache. Der Klee holt durch seine langen Wurzeln die Phosphorsäure aus den tieferen Schichten des Bodens herauf; gleichzeitig erzeugt er organische Stickstoffsubstanz aus dem Stickstoff der Atmosphäre und Humus. Wenn der Boden keinen Klee mehr hervorbrachte, griff man zu Brache. Man liefs das Feld ein oder mehrere Jahre ruhen, währenddem wurde der im Boden noch reichlich vorhandene unlösliche phosphorsaure Kalk, der von der Pflanze nicht unmittelbar aufgenommen werden kann, durch Luft und Bodenkohlensäure löslich und assimilierbar gemacht.

Heute reichen, bei unserer viel intensiveren Bewirtschaftung des Bodens und bei der viel unregelmäfsigeren Zurückgabe der Ernte an denselben, diese alten Methoden nicht mehr aus. Die landwirtschaftlichen Erzeugnisse: Getreide, Rübenzuckermelasse, Kartoffeln, ferner Milch, Eier, Fleisch etc. werden nicht mehr wie früher an Ort und Stelle von Menschen und Vieh verzehrt und die darin enthaltenen Pflanzennährstoffe dem Boden wieder zugeführt, sondern durch Export und Ver-

kauf an Industriebevölkerung ihm dauernd entzogen. Hasenclever hat berechnet, dafs in Deutschland dem Boden durch die Landwirtschaft jährlich 640·000 t P_2O_5 entzogen werden, und dafs im Gesamt-Mist (von Tieren und Menschen) 550·000 t P_2O_5 (und 1,3 Mill. t K_2O) enthalten sind, von dem aber ein sehr grofser Teil verloren geht. Die Verluste müssen durch Kunstdünger gedeckt werden, und durch ein Mehr kann die Ertragfähigkeit des Bodens noch erheblich gesteigert werden.

Die wichtigsten Kunstdünger sind: Phosphatdünger, Kalidünger und Stickstoffdünger. Durch die Kunstdüngung sind die Erträge unserer Felder mehr als verdoppelt und die Brache ist überflüssig geworden. Indessen stiefs man bei der Kunstdüngung noch auf manche Schwierigkeiten. Am auffallendsten zeigte sich der Erfolg der Düngung mit löslichen Phosphaten; während Stickstoff- und Kalidüngung oft mehr zu schaden als zu nützen schienen. Man kennt jetzt den Grund früherer Mifserfolge. Kali und Stickstoff z. B. können schädlich wirken bei Mangel an Phosphorsäure. Chilesalpeter „saugt den Boden aus", d. h. er bewirkt rasche Entwickelung der Wurzeln und des Halmes, die vorhandenen Nährsalze werden rasch aufgezehrt und später tritt empfindlicher Mangel daran ein, und es kann keine genügende Entwickelung der Blüte und Frucht stattfinden; bei üppigster Vegetation liefern die Getreide nur geringen Ertrag an Körnern. Dieser Ertrag wird aber sofort ein reicher, wenn gleichzeitig reichlich Phosphatdünger gegeben wird. Andrerseits kann die beste Phosphat- und Kalidüngung bei Mangel an Stickstoff (ausgenommen für Stickstoffsammler) unnütz sein.

Auch giebt es keine für eine bestimmte Pflanze unter allen Umständen passende Düngermischung; es giebt keinen „Kartoffeldünger", „Rübendünger", „Weinbergsdünger", sondern der Dünger mufs auch dem Boden und anderen örtlichen Verhältnissen angepafst werden. Im allgemeinen gilt, dafs Phosphorsäure im Überflufs, Kali und Stickstoff dagegen in beschränkter Menge zugeführt werden müssen, letzterer wird schon von der nächsten Ernte ganz aufgenommen, während erstere teilweise noch für später im Boden bleiben können.

Vielfach wird der Wert der Mineraldüngung überhaupt überschätzt. Der Mineraldünger ist nur einer der vielen Faktoren, welche zum Gedeihen der Pflanze erforderlich sind; fast noch wichtiger ist die physikalische Beschaffenheit des Bodens, Lockerheit und Absorptionsfähigkeit für Wasser und Nährsalzlösungen. Dazu ist der Humus ein notwendiger Bestandteil eines jeden brauchbaren Ackerbodens. Der Stallmist behält deshalb durch seine humusbildenden organischen Bestandteile seinen seit Alters geschätzten hohen Dungwert, er bleibt die Grundlage der Düngung, und die Kunstdünger können ihn nur ergänzen.

Deutschland erzeugte 1890 etwa 400·000 t Superphosphat, 250·000 t Thomasmehl[1]), 75·000 t Knochenmehl, 5000 t Präcipitat und 20·000 t (?) Ammonsulfat; dazu wurden eingeführt (nach Abzug der Ausfuhr) 396·000 t Chilesalpeter (1891), 31·000 t Ammonsulfat (aus England), 92·000 t Superphosphat (aus England) und 34·000 t Knochenmehl (aus Rufsland 1890). Deutschland giebt etwa 90 Mill. Mk. jährlich für Kunstdünger aus, am meisten für Superphosphat und Chilesalpeter. Die Rübenzuckerindustrie Deutschlands verdankt ihre grofsen Erfolge z. T. der reichlichen Phosphat und Salpeterdüngung.

Phosphatdünger.

Liebig zeigte um 1840, dafs das neutrale Calciumphosphat, um von der Pflanze aufgenommen zu werden, durch Behandeln mit Schwefelsäure aufgeschlossen, d. h. löslich gemacht werden mufs. Die Pflanzenwurzel vermag zwar durch ihre sauren Säfte unlösliche Salze, selbst das festeste Gestein, allmählich zu zersetzen und zu lösen, aber nur sehr langsam, und wenn die Düngung der nächsten Ernte zu Gute kommen soll, mufs das Phosphat in Wasser löslich sein.

Man schliefst Tricalciumphosphat mit Schwefelsäure, etwa nach der Gleichung, auf:

$$(PO_4)_2Ca_3 + 2SO_4H_2 = 2SO_4Ca + \underbrace{(PO_4)_2CaH_4}_{\text{Monocalciumphosphat}}.$$

Die Schwefelsäure macht zunächst viel P_2O_5 frei, welche sich allmählich mit dem Tricalciumphosphat zu Monocalciumphosphat umsetzt. Das Gemisch von Monocalciumphosphat und Gips heifst Superphosphat.

In England, wo Liebigs Vorschlag zuerst Anklang fand, wurden die dort reichlich gefundenen Koprolithen zuerst aufgeschlossen, wesentlich in Tricalciumphosphat umgewandelte Exkremente vorweltlicher Tiere. In Deutschland verwendete man anfangs die Knochenkohlenrückstände (Spodium) der Zuckerfabriken, welche ebenfalls wesentlich aus Tricalciumphosphat bestehen. Seitdem sind an verschiedenen Orten der Erde ausgedehnte Lager von Phosphoriten aufgefunden, welche jetzt überall auf Superphosphate verarbeitet werden. In Spanien bildet Apatit $3(PO_4)_2Ca_3 + CaCl_2(CaF_2)$ grofse Gebirgsmassen und kommt als Estremaduraphosphat mit 70—80 % Phosphat in den Handel. In Deutschland wurden 1864 die grofsen Lager an der Lahn gefunden, mit etwa 60 % Phosphat, aber einigen Prozenten Eisen und Thonerde, welche die aufgeschlossene Phosphorsäure teilweise wieder unlöslich machen. Südamerika lieferte die Rinderknochen der dortigen Fleischextraktfabriken, nachdem sie zum Heizen gedient haben und weifs gebrannt sind, als Knochenasche.

[1]) Hasenclever berechnet die Gesamtmenge der erzeugten basischen Schlacke auf 950.000 t, wovon ²/₃ in Deutschland und Österreich-Ungarn.

Von gröfster Bedeutung war in den 60er und 70er Jahren der Peruguano, bestehend aus Exkrementen von Seevögeln, von A. v. Humboldt entdeckt, mit 25% $(PO_4)_2Ca_3$ und 15% N, wertvoll durch seinen Gehalt an organischen Stickstoffsubstanzen, welche die Aufschliefsung seiner Phosphorsäure im Boden herbeiführten, so dafs eine Aufschliefsung durch SO_4H_2 nicht erforderlich war. Die alten stickstoffreichen Guanos sind aber erschöpft, und an ihre Stelle treten die stickstoffärmeren Guanophosphate, ebenfalls Phosphate organischen Ursprungs, deren organische Bestandteile teilweise oder ganz ausgewaschen sind, z. B. Baker-, Malden-, Mejillonesguano, ferner Sombrero-, Curaçaophosphat u. a., welche der Aufschliefsung mit Schwefelsäure bedürfen. Auch diese Rohstoffe sind seltener geworden. Heute sind Mineralphosphate die Hauptrohstoffe für Superphosphate, die Phosphorite von der Lahn, von der Somme in Frankreich (Phosphoritsand), aus Rufsland, Canada, und namentlich die grofsen Lager in Süd-Carolina, Florida und Tunesien, deren Aufschliefsung schwieriger ist, mehr Schwefelsäure erfordert, so dafs das Produkt nachgetrocknet werden mufs, und deren Gehalt an Eisenoxyd ein baldiges Zurückgehen der P_2O_5 herbeiführt (s. u.).

Die oft viel Fluor (3% und mehr) enthaltenden Phosphorite geben dasselbe beim Aufschliefsen gröfstenteils als Fluorsilicium ab, welches, da den Pflanzen sehr schädlich, zuweilen in langen Kanälen durch Wasserdämpfe verdichtet und z. B. als künstlicher Kryolith für die Glasindustrie nutzbar gemacht wird.

Für die Schwefelsäureindustrie ist die Superphosphatindustrie von Bedeutung; letztere verbraucht in Deutschland die Hauptmenge der erzeugten Schwefelsäure, und zwar als Kammersäure, die meist in den Superphosphatfabriken selbst hergestellt wird.

Fabrikation. Die sehr fein gemahlenen Phosphorite werden durch Kammersäure von 50—55° Bé (1,530—1,615 spez. G.) unter Wärmeentwickelung aufgeschlossen; die Mischung wird bald steif und fest, indem das frei gewordene Wasser vom Gips gebunden wird. Die zum Aufschliefsen erforderliche Schwefelsäure wird so bemessen, dafs $^2/_3$ des Kalks, ferner die Magnesia, Eisen und Thonerde vollständig gebunden werden; bei eisen- und thonerdereichen Rohstoffen giebt man einen Überschufs bis 3% Säure, um das Zurückgehen zu vermindern; mehr Säure erschwert das Trocknen. Phosphoritpulver und Säure werden in bedeckten gufseisernen Schalen mit Rührwerk gemischt (HCl, SiF_4 und HF entweichen durch ein Dunstrohr) und der Brei wird sogleich in einen Kellerraum abgelassen, wo unter Erwärmung sich die Hauptreaktion vollzieht und die Masse fest wird. Nach 12 Stunden kommen die noch feuchten Brocken auf eine Darre, welche zweckmäfsig durch Abdampf geheizt wird; bei 110° ist ein Zurückgehen der P_2O_5 nicht zu befürchten. Superphosphate aus Guanophosphate bedürfen des Trocknens nicht. Nun folgt das Zerkleinern; der Landwirt verlangt, dafs der Dünger glatt und gleichmäfsig aus der Streumaschine ausläuft.

Zum Zerkleinern der noch etwas backenden Masse ist am geeignetsten der von Carr erfundene Desintegrator (Schleudermühle), in welcher die Zerkleinerung durch plötzliches Vernichten der lebendigen Kraft rasch bewegter Massen erfolgt. Fig. 50 zeigt eine Schleudermühle[1]) im Schnitt und Ansicht.

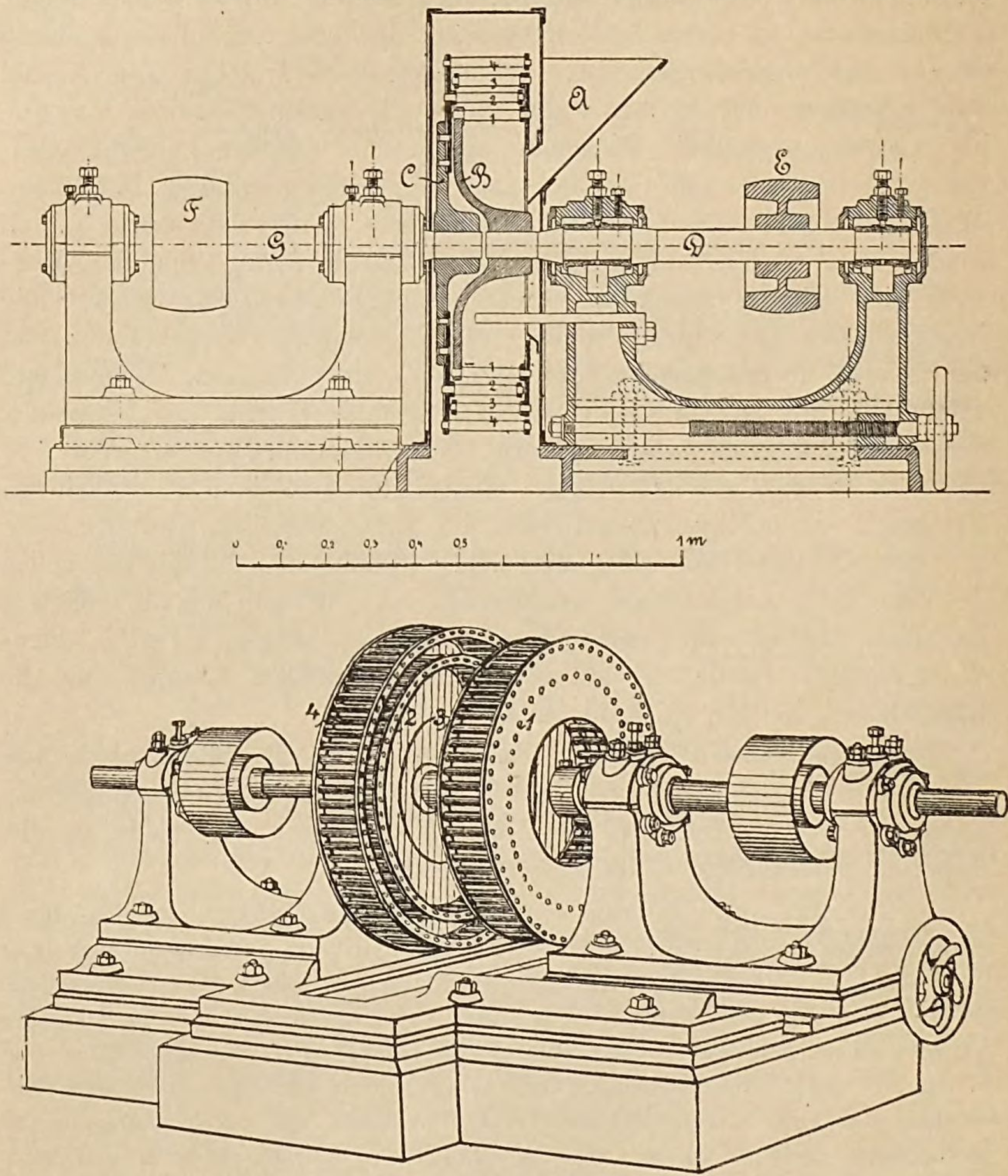


Fig. 50.

Der zu zerkleinernde Stoff gelangt durch den Einwurf A in zwei in einander steckende Trommeln B und C, welche je zwei (drei), zusammen vier (sechs) konzentrische Reihen von eisernen Stäben 1, 2, 3 und 4, enthalten, abwechselnd auf Trommel B und C befestigt. Die beiden Trommeln werden durch die Riem-

[1]) Von Brinck & Hübner in Mannheim.

scheiben E und F um die horizontalen Achsen D und G in rasche, aber entgegengesetzte Drehung versetzt, 500 in 1 Minute; der zu zerkleinernde Stoff wird durch Centrifugalkraft vom Stabring 1 mitgeführt, gegen die Stäbe des Kreises 2 geschleudert, welche sich in entgegengesetzter Richtung drehen, und so fort durch Stabring 3 und 4 nach aufsen, wobei jedesmal die Bewegung des Stoffs durch Anprallen an die Stäbe vernichtet wird und in die entgegengesetzte übergeht. — Die Schleudermühle findet auch zur Zerkleinerung von Erdfarben, Gips, Schwerspath, Thon, Erzen, Schlacken etc. Anwendung.

Neben dem Superphosphat mit einem Gehalt von 14—18 % wasserlöslicher Phosphorsäure kommt jetzt noch ein an löslicher Phosphorsäure reicheres Doppelsuperphosphat durch die gröfste Düngerfabrik des Kontinents, H. & E. Albert in Biebrich, ferner durch Müller, Packard & Co. in Wetzlar u. a. in den Handel.

Doppelsuperphosphat wird hergestellt durch Aufschliefsen von leicht zersetzlichen Phosphoriten mit Phosphorsäurelösung; letztere erhält man durch Aufschliefsen von Lahnphosphorit mit überschüssiger verdünnter Kammersäure, Abfiltrieren des Gipses und Eindampfen der Lösung zum dünnen Syrup. Das Filtrieren des Breis, aus Phosphorit und Säure erhalten, vor dem Dickwerden, geschieht in hölzernen Filterpressen, welche aus hartem, harzreichem, gegen Säuren recht widerstandsfähigem amerikanischen Kiefernholz hergestellt werden; das Waschwasser wird zum Verdünnen neuer Mengen Kammersäure benutzt. Der Rückstand der Filterpressen, wesentlich Gips, mit einigen Prozenten löslicher P_2O_5, kommt als Superphosphatgips in den Handel und dient namentlich als Zusatz zum Stalldünger, dessen Stickstoffverlust er durch Bindung von Ammoniak verhindert.

Das Filtrat der Filterpressen, mit etwa 10% P_2O_5, wird in gemauerten Pfannen mit Bleimantel eingedampft, wobei Gips und schwer lösliche Calcium-, Eisen- und Thonerdephosphate sich ausscheiden; der dünne klare Sirup, wesentlich Phosphorsäure enthaltend, wird dann mit fein gemahlenem Phosphorit in gemauerten Gruben angerührt. Das alsbald erstarrende feuchte Produkt trocknet man auf Hürden und zerkleinert in Schleudermühlen. — Die Doppelsuperphosphate, wesentlich $(PO_4)_2CaH_4$, ohne Gips, enthalten 40—46% lösliche Phosphorsäure.

Diese schöne neue Industrie hat auch zur billigen Herstellung anderer Phosphate, z. B. von Natrium- und Kaliumphosphat geführt; letzteres dient ebenfalls als Dünger.

Die Superphosphate werden in Deutschland in der Regel nur nach ihrem Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure bezahlt. Man ermittelt denselben durch Digerieren mit Wasser nach einem bestimmten konventionellen Verfahren, und Fällen der P_2O_5 aus der filtrierten Lösung nach der Molybdän- oder nach der Citratmethode. Beim Lagern des Superphosphats kann ein Teil der löslichen Phosphorsäure wieder unlöslich werden durch Umwandlung des löslichen Mono- in unlösliches Dicalciumphosphat:

$$(PO_4)_2CaH_4 + (PO_4)_2Ca_3 = 4PO_4CaH.$$

Man nennt diese nachträglich wieder unlöslich gewordene Phosphorsäure die „zurückgegangene“. Ferner findet das Zurückgehen statt bei Gegenwart von Eisenoxyd und Thonerde, namentlich des ersteren, durch Bildung von unlöslichen Eisen- und Thonerdephosphaten, weshalb eisen- und thonerdereiche Phosphorite nicht gern auf Superphosphat verarbeitet werden; ein Überschufs von Schwefelsäure vermindert das Zurückgehen.

Indessen hat auch die zurückgegangene Phosphorsäure noch Wert für die Pflanze; ja im Boden wird vermutlich der gröfste Teil der löslichen Säure durch die dort vorhandenen Basen vor der Assimilation zunächst wieder unlöslich, fein im Boden verteilt. Deshalb bezahlt man in Frankreich und Belgien schon lange auch die zurückgegangene Phosphorsäure. Frank berechnet, dafs die Nichtbeachtung der zurückgegangenen Phosphorsäure, der Ankauf von teuren ausländischen Phosphoriten und zu billiger Verkauf der Lahnphosphorite Deutschland 200 Mill. Mk. gekostet habe. Man bestimmt die zurückgegangene Phosphorsäure durch Digerieren mit citronensaurem Ammon, worin sie sich löst; sie wird daher auch „citratlösliche“ genannt.

Thomasschlacke.

Die Frage nach dem Düngwert der Phosphorsäure ist in ein neues Stadium getreten durch die Thomasschlacke. Bei der Gewinnung von Flufseisen nach dem basischen Verfahren von Thomas-Gilchrist wird der Phosphor des Roheisens durch das Kalkfutter der Bessemerbirne dem Eisen entzogen und geht als phosphorsaurer Kalk in die Schlacke. Solche „Thomasschlacke“ besteht im Mittel aus:

P_2O_5 . .	17,0 % (12—23 %)	Al_2O_3 . .	2,0 %
		MnO . .	4,0
CaO . .	49,6	S . . .	0,5
MgO . .	4,7	SO_3 . . .	0,2
FeO. . .	9,8	SiO_2 . .	8,0
Fe_2O_3 . .	4,1		99,9

Das Calciumphosphat ist, wie Hilgenstock fand, als bisher unbekanntes Tetracalciumphosphat darin enthalten, als $4CaO, P_2O_5 = P_2O_9Ca_4$, welches oft in schönen nadelförmigen Krystallen in der Schlacke auskrystallisiert, mit 38,8 % P_2O_5 und 61,2 % CaO, in Säuren leicht löslich.

Die grofsen Mengen Phosphorsäure der früher wertlosen Thomasschlacke als Dünger dem Boden zuzuführen, war vor 10 Jahren ein grofses wirtschaftliches Problem. Man hielt den hohen Gehalt an Eisen und den Schwefel für der Pflanze schädlich, und versuchte das Calciumphosphat aus der Schlacke auszuziehen oder eine reinere Schlacke im Converter zu erzielen, was Schwierigkeiten hatte; indessen ist die Befürchtung der

Schädlichkeit der Beimengungen als unbegründet erwiesen, so dafs man jetzt die Schlacke, nur fein gepulvert, als Schlackenmehl zum Düngen verwendet (Hoyermann). Die Phosphorsäure, welche darin nicht aufgeschlossen ist, kommt allerdings nur auf sauren Moor-, Wiesen- etc. Böden rasch zur Wirkung, sonst langsamer als die des Superphosphats, aber doch viel schneller als die der gemahlenen, schwerer löslichen Phosphorite; so dafs die Thomasschlacke bei ihrem niedrigen Preise ein sehr geschätzter Dünger geworden ist. Nach Wagner ist das Verhältnis des Düngwertes verschiedener Phosphorsäure-Dünger:

	Wirkung in 3 Jahren.	Davon im 1. Jahr.	Preis 1 kg P_2O_5.
Superphosphat-Phosphorsäure	100	$^7/_9$	60 Pfg.
Thomasmehl- (fein) „	78	$^2/_3$	22 „
„ (grob) „	57	$^1/_3$	
Peruguano- „	38	$^2/_3$	
Knochenmehl- „ (normal)	30	$^1/_4$	40 „
Koprolithenmehl- „	15	$^3/_7$	
Kalkpräcipitat- „	51—94	—	42 „

Dazu kommt noch, dafs bei Thomasschlacke die Nachwirkung in den folgenden Jahren gröfser ist als bei Superphosphat. Bei intensiver Rüben-, Getreide und Kartoffelkultur, namentlich für phosphorsäurearme Böden ist Superphosphat vorzuziehen.

Die Verarbeitung der Thomasschlacke besteht in einer sehr sorgfältigen Zerkleinerung, welche wegen ihrer grofsen Härte, wegen des beigemengten metallischen Eisens und des gesundheitsschädlichen Staubes schwierig ist. Man

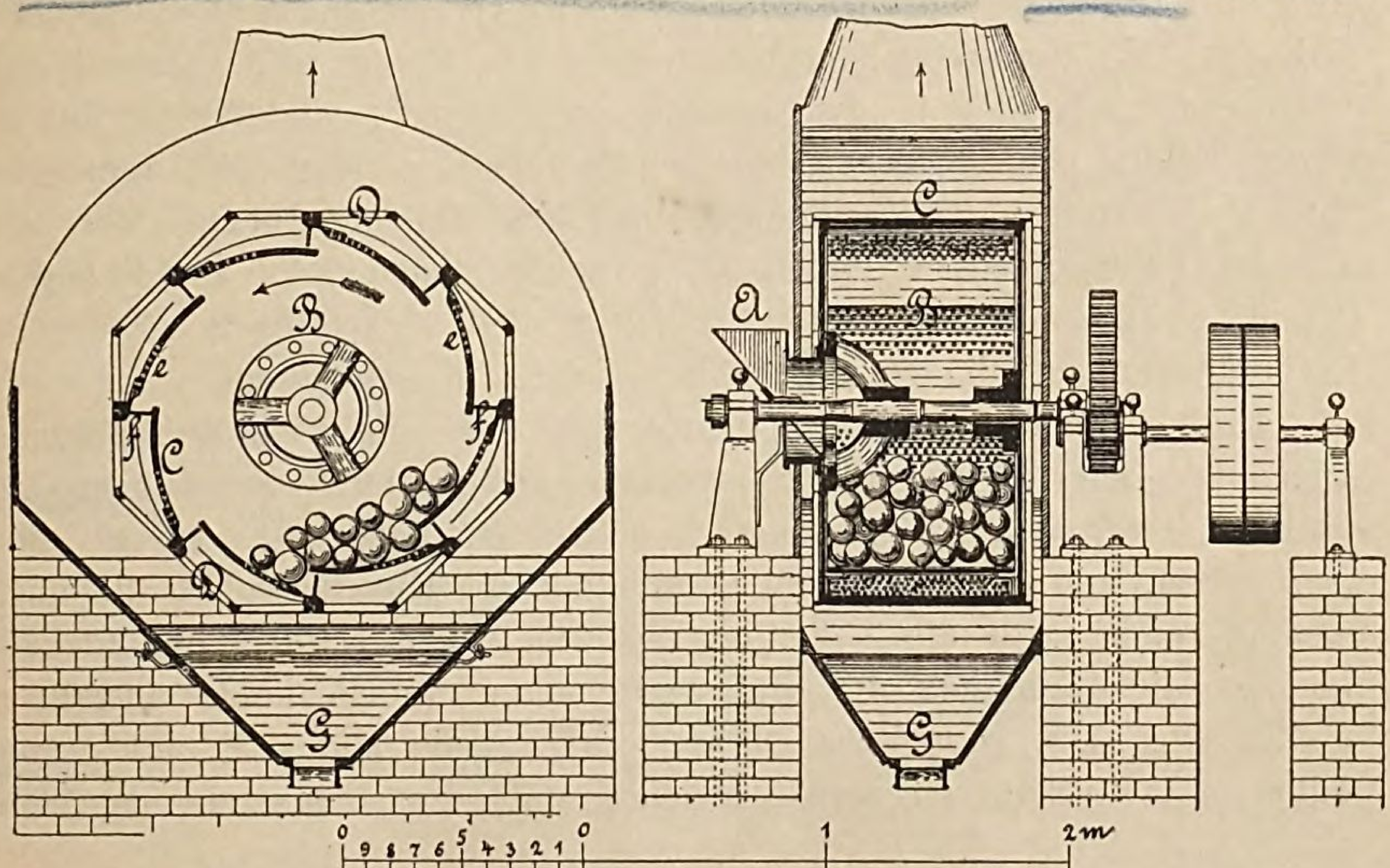


Fig. 51.

zerkleinert auf Kollergängen (Trottmühlen) oder besser in Kugelmühlen. Die Fig. 51 zeigt eine Kugelfallmühle[1]) mit einer Vorrichtung, das fertige Pulver von den Stücken sogleich zu trennen, wodurch bedeutend an Arbeit gespart wird. Die Stücke gelangen durch den Einwurf A in die um eine horizontale Achse in der Richtung des Pfeiles rotierende eiserne Hartgufs-Trommel B, in welcher Kugeln von härtestem Gufseisen die Zerkleinerung bewirken. Der starke Trommelmantel C läfst durch die Sieblöcher bei e feines und grobes Pulver durch, das Feinmehl gelangt weiter durch die von den Kugeln nicht getroffenen feinsten Messingdrahtsiebe D nach aufsen, nach G, während das nicht genügend Zerkleinerte durch die Siebe f wieder in die Trommel zurückfällt. Das der Schlacke beigemengte Eisen wird in der Kugelmühle platt gedrückt.

Das Schlackenmehl soll, um genügend rasch zu düngen, 80 % durch Siebe von 0,2 mm Maschenweite (von A. Kahl, Hamburg) gehendes Feinmehl enthalten.

Knochenmehl.

Verarbeitung der Knochen. Die Knochen werden in verschiedener Form als Dünger benutzt; aufserdem dienen sie zur Gewinnung von Knochenkohle, Knochenleim, Fett, Phosphor, auch für Ammoniak, organische Basen und Pyrrol.

Die Knochen bestehen zu etwa $^1/_3$ aus stickstoffhaltiger organischer Substanz, dem „Knochenknorpel“ mit 6 % N, welcher durch kochendes Wasser langsam zu Knochenleim gelöst wird; $^2/_3$ ist „Knochenasche“, beim Verbrennen mit Luftzutritt als weifse Masse zurückbleibend und etwa 85 % Tricalciumphosphat nebst etwas Dicalciumphosphat, 12 % Calciumcarbonat, 1 % Magnesiumphosphat und 1—2 % Fluor- und Chlorcalcium enthaltend. Aufserdem ist der Knochen von Fett (6 %) und Wasser durchsetzt. Erhitzt man Knochen bei Luftabschlufs, so wird die organische Substanz zerstört unter Entbindung von festem Ammoncarbonat und einer wässrigen Flüssigkeit, „Dippels Öl“, welche Ammoniak, Pyridinbasen, Pyrrol, Nitrile und andere stickstoffhaltige und stickstofffreie organische Verbindungen enthält; zurück bleibt schwarze Knochenkohle.

Früher, als die Leuchtgasindustrie noch nicht die reichlichen Mengen Ammoniak lieferte, wurde die „trockene Destillation“ der Knochen in eisernen Retorten sehr schwunghaft betrieben, jetzt geschieht sie nur noch selten, und zwar meist zur Gewinnung von Knochenkohle, die aber ebenfalls nicht mehr die Bedeutung hat wie früher, seitdem die Zuckerfabriken die Reinigung der Rübensäfte ohne Knochenkohle ausführen (s. Zucker). Das Dippelsche Öl wird auf Pyridin und z. T. auf Tetrajodpyrrol C_4J_4-NH verarbeitet, welches statt des Jodoforms als Anti-

[1]) Von H. Löhnert in Bromberg. Andere von Gruson in Magdeburg.

septikum verwendet wird. Häufig geschieht die Destillation der Knochen zur Herstellung von Knochenkohle in thönernen Töpfen, welche mit Deckel verschlossen, in Reihen neben- und übereinander in Öfen geglüht werden, wobei die Destillationsprodukte verloren gehen.

Knochenasche, durch Verbrennen der Knochen bei Luftzutritt gewonnen, „weiſs gebrannte Knochen", dient mit Schwefelsäure aufgeschlossen als Dünger, früher auch ausschlieſslich für die Herstellung von Phosphor.

Die gröſsten Mengen Knochen verarbeitet man jetzt auf Fett, Leim, Knochenmehl und event. Knochenkohle gleichzeitig, nach verschiedenen Methoden. Man kocht z. B. die Knochen in einem Kessel mit Wasser, wobei sich ein Teil des Fetts abscheidet, und zieht dann mit Salzsäure aus; die Mineralstoffe gehen in Lösung. Aus dieser wird durch Zusatz von Kalkmilch und kohlensaurem Kalk eine Gemenge von Di- und Tricalciumphosphat gefällt, das „präzipitierte" Calciumphosphat oder Kalkpräcipitat, welches wegen seiner feinen Verteilung, obgleich unlöslich, unmittelbar als Dünger dient. Der Knochenknorpel bleibt als elastische Masse zurück, von der Form des Knochens; er wird durch Dämpfen zu einer Flüssigkeit gelöst, zu Knochenleim, die beim Erkalten erstarrt. Dieses Verfahren der Knochenverarbeitung giebt weder guten Leim (wegen seines Fettgehalts geringwertig), noch guten Dünger, noch wird alles Fett gewonnen. — Kalkpräcipitat wird zuweilen auch aus Phosphoriten durch Aufschlieſsen mit Schwefelsäure etc. hergestellt.

Vorteilhafter werden jetzt die Knochen a) vollständig entfettet durch Ausziehen mit Benzin, dann b) mit gespanntem Dampf gedämpft, um Benzin abzutreiben und einen Teil des Knorpels aufzulösen; dadurch wird der zähe Knochen spröde und pulverisierbar. Man zerkleinert in Stampfwerken oder in Kugelmühlen und siebt; das Feinste ist Knochenmehl für Dünger, das Schrot wird, durch Siebe in verschiedene Korngröſsen zerlegt, durch Glühen bei Luftabschluſs in Knochenkohle verwandelt.

Über die Entfettung mit Benzin und das darauf folgende Dämpfen s. unter „Fett" und „Leim". Da infolge der vollständigen Entfettung ein guter Leim aus Knochen hergestellt werden kann, wird jetzt der Knochenknorpel meist vollständig als Leim ausgezogen, was aber die Gewinnung von Knochenkohle ausschlieſst.

Das Knochenmehl ist als Dünger um so wertvoller, je reicher es noch an Knorpel, an stickstoffhaltiger organischer Substanz ist; diese wirkt nicht nur als solche düngend, sondern auch durch ihre Eigenschaft, verwesend die Aufschlieſsung des phosphorsauren Kalks zu beschleunigen; es bedarf das stickstoffreiche Knochenmehl der Aufschlieſsung weniger, wennschon seine Phosphorsäure nicht so schnell zur Wirkung kommt wie die der Superphosphate (S. 151). „Normal-Knochenmehl" enthält

etwa 4 % N und 20 % P_2O_5; entleimtes z. B. mit 1 % N und 30 % P_2O_5 steht in Düngwert nicht viel über den Phosphoriten; letzteres geht meist in die Superphosphatfabriken.

Fischguano, Abfälle von Fischereien mit 8—9 % N und 13—14 % P_2O_5, und der alte stickstoffreiche Peruguano stehen dem stickstoffhaltigen Knochenmehl gleich; Norwegen gewann 1890 8670 t Fischguano.

An Stelle der heute selten gewordenen stickstoffreichen Guanos werden jetzt Gemische von Superphosphat mit Ammonsulfat und Chilesalpeter hergestellt; Superphosphat, wenn er etwas gelagert hat, läfst sich ohne Stickstoffverlust mit Salpeter mischen. Um Stalldünger vor Stickstoffverlust (NH_3) zu schützen, setzt man ebenfalls Superphosphat hinzu.

Stickstoffdünger.

Neben den oben erwähnten Stickstoff-Phosphatdüngern findet als Stickstoffdünger in gröfsten Mengen Anwendung der Chilesalpeter, nächstdem das Ammonsulfat; ersterer ausschliefslich aus Südamerika nach Europa eingeführt, letzteres in gröfsten Mengen in England erzeugt, und von da auch nach Deutschland eingeführt, welches durch eigene Fabrikation seinen Bedarf nicht deckt (s. Ammoniak). Der Chilesalpeter düngt am raschesten, indessen wird er vom Boden weniger fest gebunden, so dafs, bei zu reichlicher Düngung auf einmal, durch Regen davon ausgewaschen werden kann. Ammonsulfat wirkt langsamer und gleichmäfsig und wird von der Ackerkrume festgehalten; sein Preis ist abhängig von dem des Chilesalpeters. Beide Düngstoffe werden nach ihrem Stickstoffgehalt bezahlt, der Preis des Chilesalpeters, rein mit 16,5 % N, betrug 1892 16 Mk. für 100 kg 96 proz. Ware; der des Ammonsulfats, welches rein 21,2 % N = 25,7 % NH_3 enthält, 22 Mk. in Hamburg.

Organische Stickstoffdünger sind noch: Blutmehl, aus Schlachthäusern abfallend, namentlich aus Rufsland eingeführt, mit 12—14 % N; weniger Hornmehl, Abfälle der Drechslereien mit 12 % N, als Blumendünger; Leder- und Wollabfälle; endlich noch die menschlichen Exkremente, deren Nutzbarmachung für die Landwirtschaft ein lang erstrebtes Problem ist. Dazu werden sie entweder durch Berieselung, als ganz dünne Flüssigkeit, den Feldern zugeführt, oder man bringt den festen Inhalt der Aborte durch Zusatz von Kalk, Gips oder Torfgrus in trockene transportabele Form (Poudrette). Nach Heyden erzeugt eine gemischte Bevölkerung pro Kopf und Jahr:

		Trockensubstanz	N	P_2O_5	K_2O
Kot	48,5 kg	mit 11 kg	0,8 kg	0,6 kg	0,27 kg
Harn	438 „	„ 23 „	4,4 „	0,66 „	0,81 „
Sa.	486,5 kg	„ 34 kg	5,2 kg	1,26 kg	1,08 kg

Wenn 1 kg N 1,0 Mk., 1 kg K_2O 0,30 Mk., 1 kg P_2O_5 0,5 Mk. kosten, so ist der Wert der pro Kopf und Jahr erzeugten Fäkalien 6,15 Mk., wovon 5,0 Mk. auf den Harn allein kommen. Bis jetzt besitzen die städtischen Fäkalien in der Regel einen negativen Wert.

Kalidünger.

Früher diente wohl Holzasche zum Düngen von Wiesen; erst durch die Stafsfurter Kaliindustrie ist das Kali ein wichtiger Pflanzendünger geworden, namentlich für die Kalipflanzen: Rebe, Tabak, Mais, Kaffee, Baumwolle, Klee, auch Kartoffeln, Rüben, Gemüse und Obstbäume. Man verwendet ihn als rohen Carnallit mit 11 % K_2O, als Kainit mit 12—13 % K_2O, als Schwefelsaure Kali-Magnesia mit 27—28 % K_2O, als 80proz. Chlorkalium (= 50 % K_2O); am wertvollsten ist Kaliumphosphat, mit 40 % P_2O_5 und 26 % K_2O. Im Carnallit und Kainit ist das Kali am billigsten, aber für gröfsere Entfernungen sind die hochprozentigen Kalisalze billiger. Dafs die Chloride den Pflanzen weniger zuträglich seien als die Sulfate, und das Chlormagnesium schädlich sei, ist in der Regel nicht zu befürchten; in der Zuckerrübe schädigen die Chloride die Zuckergewinnung. Grofse Mengen dieser Kalidünger namentlich der hochprozentigen gehen nach Nord-Amerika, auch in Deutschland wendet man sich seit Kurzem mit grofsen Erfolgen der Kalidüngung zu und verwendet vorzugsweise Kainit (s. S. 111), in Verbindung mit Phosphatdünger.

Sprengstoffe.

Litt: Berthelott, Sur la force des matières explosives 1883. Chalon, explosifs modernes 1886.

Spreng- oder Explosivstoffe sind Stoffe, welche durch äufsere Einwirkung: Wärme, Druck oder Stofs, explodieren, d. h. plötzlich unter Freiwerden von viel Wärme eine grofse Menge Gase entwickeln. Sprengstoffe können einheitliche chemische Verbindungen sein, wie Nitroglycerin, oder Gemenge mehrerer, für sich allein nicht explosiver Stoffe, wie Schwarzpulver.

Sprengstoffe von einfachster Zusammensetzung sind z. B. Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2, und Chlorstickstoff, NCl_3. Der Grund ihrer Explosivität liegt darin, dafs ihre Bestandteile sich unter Wärmebindung vereinigt haben, dafs sie also beim Zerfall Wärme entwickeln, während in der Regel die chemischen Verbindungen umgekehrt bei ihrer Bildung Wärme entwickeln. Die bei der Bildung chemischer Verbindungen frei werdende Wärme ist, mit Berücksichtigung der durch innere und äufsere Arbeit verloren gegangenen oder gewonnenen, ein Mafs für die Stärke der chemischen Verwandtschaft (2. Satz der Thermochemie). Für Wasserstoffsuperoxyd gilt die thermochemische Gleichung:

$$H_2O + O = H_2O_2 - 23{,}1 \text{ Cal.},$$

d. h. 1 Mol. H_2O_2, 34 gramme, braucht zur Entstehung aus Wasser und Sauerstoff einer Wärmezufuhr von 23,1 Cal.; und beim Zerfall wird dieselbe Wärmemenge frei, oder auf 1 kg $H_2O_2 = \frac{23{,}1 \times 1000}{34} = 679{,}4$ Cal.

1 kg Chlorstickstoff, NCl_3, entwickelt beim Zerfall etwa 300 Cal.

Die Verbindungen, bei deren Bildung Wärme gebunden werden mufs, können in der Regel nicht unmittelbar aus den Bestandteilen zusammengesetzt werden, sondern nur auf Umwegen, nach Vorgängen mit positiven Wärmetönungen, z. B.

$$BaO + O = BaO_2 + 17{,}2 \text{ Cal.}$$

$$BaO_2 + 2HCl \text{ (wässerig)} = BaCl_2 + H_2O_2 + 22 \text{ Cal.}$$

Nicht alle Verbindungen mit gebundener Wärme sind explosiv; z. B. nicht Stickoxydul, Schwefelkohlenstoff und viele ungesättigte Kohlenwasserstoffe; Schwefelkohlenstoff läfst sich sogar direkt aus den Elementen, bei Wärmezufuhr, zusammensetzen.

Zu den ausgezeichnetsten Sprengstoffen gehören die organischen Salpetersäureester und Nitroverbindungen, z. B. Nitroglycerin. Dieses hat zwar die Atome mit einer geringen Menge positiver Wärme gebunden:

$$3C + 5H + 3N + 9O = C_3H_5(O\text{-}NO_2)_3 + 98 \text{ Cal.};$$

es neigt aber deshalb so aufserordentlich zum Zerfall, weil bei diesem neue sehr beständige chemische Verbindungen, die Oxyde des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, unter sehr bedeutender positiver Wärmetönung entstehen, nämlich:

$$3C \text{ (als Diamant)} + 6O = 3CO_2 + 282 \text{ Cal.}$$
$$5H + 2^1/_2 O = 2^1/_2 H_2O \text{ (flüssig)} + 172{,}5 \text{ „}$$
$$\text{Sa. } 454{,}5 \text{ Cal.}$$

Zieht man von diesen 454,5 Cal. die zur Zerlegung des Nitroglycerins in die Elemente zu bindenden 98 Cal. ab, so bleiben 356,5 Cal. übrig, welche bei der Explosion von 1 Mol. (= 227 g) Nitroglycerin frei werden:

$$C_3H_5(O.NO_2)_3 = 3CO_2 + 2^1/_2 H_2O \text{ (flüssig)} + 3N + {}^1/_2 O + 356{,}5 \text{ Cal.};$$

oder für 1 kg Nitroglycerin $\frac{356{,}5 \times 1000}{227} =$ **1570** Cal., für konstanten Druck, unter dem gleichbleibenden Druck der Atmosphäre. Bei Explosion in geschlossenem Raum, bei konstantem Volum, ist die frei werdende Wärmemenge eine etwas gröfsere.

Ganz ähnlich verhalten sich die aus Gemischen bestehenden Sprengstoffe, wie Schwarzpulver, bei denen in der Regel ein brennbarer Körper: Kohle, Wasserstoff, Schwefel, durch einen an Sauerstoff reichen, diesen lose gebunden enthaltenden Körper: Salpeter oder chlorsaures Kali, verbrannt wird. Die Sprengwirkung ist um so energischer, je mehr positive Wärmetönung sich aus der Summe der chemischen Vorgänge ergiebt. Zu solchen gemischten Sprengstoffen sind nur diejenigen sauerstoffreichen Verbindungen brauchbar, zu deren Zerlegung wenig Wärme verbraucht wird, nicht z. B. Kaliumsulfat, obgleich dasselbe 37% Sauerstoff enthält, denn der Vorgang:

$$SO_4K_2 + 2C = K_2S + 2CO_2 - 48 \text{ Cal.}$$

bindet Wärme, Kaliumsulfat giebt mit Kohle oder Schwefel kein explosives Gemisch; wohl aber ist explosiv ein Gemisch von Kohle mit Nitraten, denn:

$$\underbrace{2NO_3K \text{ (mit } 40\% \text{ O)} + 2^1/_2 C}_{232 \text{ gramme}} = CO_3K_2 + 1^1/_2 CO_2 + N_2 + 181 \text{ Cal.}$$

Noch mehr Wärme wird bei Chloraten frei:

$$\underbrace{ClO_3K \text{ (mit } 39\% \text{ O)} + 1^1/_2 C}_{140{,}5 \text{ gramme}} = KCl + 1^1/_2 CO_2 + 155 \text{ Cal.},$$

denn: $ClO_3K = KCl + O_3 + 11$ Cal.

Die in den Sprengstoffen latente Wärme, ihre „potientielle Energie,“

ist das Mafs für die mechanische Arbeit, welche sie leisten können; durch Multiplikation der Calorien mit dem Wärmeaequivalent 425 erhält man die mechanische Arbeit in Meterkilogrammen. Da die Arbeit unter dem Druck der Atmosphäre zu leisten ist, so ist die unter konstantem Druck gefundene Wärmemenge in Rechnung zu setzen. Nach Berthelot berechnet, geben bei der Explosion:

	Calorien	Meterkilogramme
1 kg Nitroglycerin	1570	667 000
1 „ Nitromannit	1513	643 000
1 „ Sprenggelatine (92% Nitroglycerin, 8% Schiefswolle)	1530	650 000
1 „ Guhrdynamit (75% Nitroglycerin)	1178	500 000
1 „ Schiefsbaumwolle	1074	456 000
1 „ Schiefspulver (75% NO_3K)	725	308 000
1 „ Sprengpulver	520	220 000
1 „ pikrinsaures Kali	780	330 000
1 „ Knallquecksilber	403	170 000

Mit den von Berthelot durch Rechnung gefundenen Explosionswärmen der Sprengstoffe stimmen die, durch direkte calorimetrische Versuche von Sarrau und Vieille u. A. erhaltenen nahezu überein.

Die Umsetzung der Explosionswärme in mechanische Arbeit geschieht durch die Ausdehnung der bei der Explosion entwickelten Gase. Der Druck, welchen diese im Augenblick der Explosion ausüben, ergiebt sich aus ihrem Volum bei der Temperatur der Explosion, verglichen mit dem Volum des unzersetzten Sprengstoffes. Die von 1 kg Sprengstoff entwickelten Gasmengen, auf 0° und Atmosphärendruck (Wasser als Gas), berechnet, betragen (die Zersetzungsgleichungen s. unten):

1 kg Nitroglycerin	713 Liter
1 „ Schiefsbaumwolle	859 „
1 „ pikrinsaures Kali	549 „
1 „ Knallquecksilber	314 „
1 „ Schiefspulver (Mittel)	270 „

Die theoretische Explosionstemperatur, aus der Explosionswärme und der spezifischen Wärme der Verbrennungsprodukte berechnet, beträgt für Nitroglycerin 6980° C; die obigen 713 l würden bei 6980° den Raum einnehmen: $713 \times \left(1 + \frac{6980}{273}\right) = 18966$ Liter. 1 kg Nitroglycerin vom spez. Gewicht 1,60 nimmt einen Raum von $\frac{1}{1,6}$ Liter ein; mithin beträgt die Volumvergröfserung $18966 \times \frac{1,6}{1} = 31367$; das ist der Druck in Atmosphären, oder annähernd ebensoviel Kilogramme auf 1 □cm.

Allgemein kann der Druck in Atmosphären durch die Formel berechnet werden:

$$D = \frac{Vo\left(1 + \frac{t}{273}\right)}{V - v},$$

wo Vo das Gasvolum bei 0^0 und 760 mm Druck, V das Volum eines Kilogramms Sprengstoffs, v das Volum des unwirksamen Gemengteiles, z. B. Kieselguhr, bedeutet. Doch hat diese Formel nur einen beschränkten praktischen Wert, weil die Explosionstemperatur eine viel niedrigere ist, weil die Gase bei hohen Temperaturen sich zum Teil im Zustande der Dissoziation befinden, und weil die Gase bei sehr hohem Druck dem Boyle-Mariotteschen Gesetz nicht mehr folgen; auch müfste der Sprengstoff den Raum des Bohrlochs vollständig ohne Zwischenräume ausfüllen. Man mifst den Druck, welcher beim Schiefsen für die Abnutzung der Gewehrläufe von grofser Wichtigkeit ist, durch kleine an einer Öffnung des Laufes festgeklemmte Stauchapparate, Kupfercylinder, welche mehr oder weniger zusammengedrückt werden.

Die Energie eines Sprengstoffes kann nur zum Teil als mechanische Kraft nutzbar gemacht werden; die Zahlen S. 158 geben das Arbeitsmaximum an. Beim Schleudern von Geschossen wird nur der Teil nutzbar gemacht, welchen die Gase bis zur Geschützmündung leisten; ihre weitere Ausdehnung beim Verlassen des Rohres, ferner die Erwärmung und Erschütterung des Geschützes und Geschosses gehen als Arbeit verloren. Bei Gesteinssprengungen entweicht viel Gas, ehe es Arbeit geleistet, durch Spalten und Klüfte des Gesteins, durch die Öffnung der Zündschnur und die ersten Sprengrisse. Die Verluste sind um so geringer, je kürzer die Zeitdauer der Explosion ist.

Von der gröfsten Wichtigkeit für den Wert der Sprengstoffe ist deshalb die Zeitdauer ihrer Explosion. Man teilt die Sprengstoffe ein in solche von langer Explosionsdauer und solche von kurzer Explosionsdauer, letztere heifsen brisant. Die Brisanz wird im allgemeinen um so gröfser sein, je gröfser die Explosionswärme ist, und je näher die zu vereinigenden Atome gelagert sind; Schwarzpulver und lockere Schiefsbaumwolle explodieren langsam, Nitroglycerin, geprefste Schiefsbaumwolle, Knallquecksilber, auch Gemenge mancher Flüssigkeiten sind höchst brisant. Die Erfindung des rauchlosen Pulvers hat gelehrt, dafs Schiefsbaumwolle und selbst Nitroglycerin brisant und nicht brisant explodieren können, je nach ihrer physikalischen Beschaffenheit und nach der Art der Zündung. Die Explosionsdauer von 1 kg Schwarzpulver, als Würfel von 10 cm Seitenlänge, beträgt nach Trauzl $^1/_{100}$ Sekunde, diejenige von 1 kg Dynamit, als Würfel von 9 cm Seitenlänge, nur $^1/_{50000}$ Sekunde.

Man erhält Vergleichswerte für die Brisanz mittels des Brisanzmessers von Abel-Trauzl. Ganz gleiche dickwandige Bleicylinder mit einer 10 cm langen und 2,5 cm weiten Bohrung werden mit je 20 g Sprengstoff gefüllt, fest verschlossen und entzündet; die Explosionsgase bauchen den weichen Bleicylinder aus, ein Teil entweicht durch Dichtungsfugen und Zündschnurloch; die Ausbauchung ist um so gröfser, je gröfser die Brisanz ist — bei gleicher Stärke der Sprengstoffe. Es fanden sich, für gleiche spezifische Gewichte berechnet, für:

Nitroglycerin		1380	ccm Hohlraum
Sprenggelatine	(92%)	1350	„ „
Gelatinedynamit	(58%)	960	„ „
Guhrdynamit		950	„ „

Die Wirkung der brisanten Sprengstoffe ist eine ganz andere als diejenige der langsam explodierenden. Zum Schleudern von Geschossen sind nur langsam explodierende Stoffe geeignet; brisante würden das Rohr zerschmettern, die allmählich entwickelten Pulvergase dagegen überwinden die Trägheit des Geschosses, pressen es in die Züge ein und erteilen ihm eine bis zur Laufmündung wachsende Geschwindigkeit. Die Explosion mufs um so langsamer erfolgen, je schwerer das Geschofs ist und je schwerer es sich in die Züge einprefst; deshalb dient für Kleingewehre ein feinkörniges, für Kanonen ein langsamer abbrennendes sehr grobkörniges Schwarzpulver. Bei Sprengungen von Gesteinen sind in den meisten Fällen die brisanten Sprengstoffe vorzuziehen; Risse und Klüfte im Gestein geben den langsamer entwickelten Pulvergasen Möglichkeit ungenutzt zu entweichen, während die plötzlich frei werdenden Gasmassen der brisanten Sprengstoffe das Gestein allseitig zerschmettern, ohne Spalten oder Schichten von geringerem Widerstande zu folgen; die Energie der brisanten Sprengstoffe wird viel besser ausgenutzt. Dazu kommt noch, dafs bei der gröfseren absoluten Leistung eine weit geringere Zahl von Bohrlöchern notwendig ist. In weichem, schiefrigem Gebirge jedoch, namentlich in Kohlen- und Salzbergwerken, ist das Sprengen mit Sprengpulver meistens vorteilhafter, weil es gröfsere Stücke reifst, während Dynamit mehr zerschmettert. — Granaten mit brisantem Sprengstoff gefüllt, explodieren in viele kleine, mit Schwarzpulver gefüllte in wenige gröfsere Bruchstücke. Erdwerke werden durch brisante Sprengstoffe zerstäubt, Schwarzpulver legt an der Stelle des geringsten Widerstandes eine gröfsere Bresche. Eigentümlich ist die Wirkung der an freier Luft explodierenden brisanten Sprengstoffe auf die Unterlage; sie zertrümmern infolge des ungeheuren Gasdrucks selbst dicke Eisenplatten (von Chlorstickstoff schon wenige Tropfen), während Schwarzpulver die Unterlage nicht beschädigt. — Aufser zum Schiefsen und Sprengen und

zur Feuerwerkerei versucht man, die grofse Energie der Sprengstoffe zum Rammen von Pfählen, sowie zum Treiben von Maschinen, ähnlich wie die explosiven Gasgemische in den Gaskraftmaschinen, zu verwenden.

Nicht alle Explosivstoffe sind technisch brauchbar; Chlorstickstoff und Diazoverbindungen nicht, weil zu gefährlich; aus demselben Grunde wird auch reines Nitroglycerin nicht mehr angewendet. Sauerstoff- und Chlorknallgas sind als Gase unhandlich; letzteres giebt auch das schädliche Salzsäuregas. Schon Kohlenoxydgas liefernde Sprengstoffe sind in Gruben lästig. Schlagwetter in Kohlengruben werden durch Schwarzpulver leichter entzündet als durch brisante Sprengstoffe, und zwar um so leichter, je höher die Explosionstemperatur ist.

Die Herstellung von Schwarzpulver ist in Österreich, Frankreich und Rufsland Monopol des Staates. In Preufsen bestehen die beiden fiskalischen Pulverfabriken Spandau und Hanau; im übrigen ist die Erzeugung der Explosivstoffe hier in Händen von Privaten. Die Erfindung des rauchlosen Pulvers ist Veranlassung gewesen, dafs die vier „vereinigten deutschen Pulverfabriken (Rheinisch-westfalische, Rottweil-Hamburger, Cramer & Buchholz und Wolf & Co.) mit der Dynamit-Trust-Gesellschaft Nobel in Hamburg eine Gesammtvereinigung bis zum Jahre 1925 geschlossen haben, zu welcher auch die ausländischen Fabriken Nobels gehören.

Schwarzpulver.

Der ältest bekannte Explosivstoff ist das Schwarzpulver, ein Gemenge von Salpeter, Kohle und Schwefel. Salpetermischungen sind schon sehr frühe den Chinesen bekannt gewesen, aber nicht zum Schiefsen benutzt; die Byzantiner warfen solche als Zündmittel (griechisches Feuer). Allgemeiner bekannt in Europa wurde Schwarzpulver im 14. Jahrhundert, man schofs damit in der Schlacht bei Crecy 1346; es hat dann allmählich den Untergang des Rittertums mit seinen Burgen herbeigeführt. Erst spät ist Schwarzpulver zu friedlichen Ingenieurarbeiten benutzt worden.

Das bisherige preufsische Militärpulver (Spandauer) enthält 76 % NO_3K, 15 % C, 9 % S, dazu 0,85—1 % H_2O; ähnlich sind die Militärpulver anderer Mächte. Jagdpulver enthalten 78 % NO_3K, 10—12 % S und weniger C, damit sie leichter entzündlich sind; Sprengpulver oft bis 60 % NO_3K herab (z. B. 65 % NO_3K, 20 % C, 15 % S), oft auch keinen Schwefel, wodurch aber die Explosion sehr verlangsamt wird. Das durch blofses Mischen hergestellte „Mehlpulver“ ist weder zum Schiefsen noch zum Sprengen geeignet (nur für Raketen und Feuerwerkerei); es entmischt sich beim Transport, stäubt und schmutzt und brennt sehr langsam ab. Man körnt es daher zu eckigem oder rundem, feinerem oder gröberem Korn; je gröber das Korn, um so langsamer die Explosion.

Bei der Explosion des Schwarzpulvers entstehen über 50 % feste Stoffe, welche durch die Gase fortgerissen den starken Rauch bilden. Kohle und Schwefel dürfen nicht unverbrannt zurückbleiben.

Rohstoffe. Der Kalisalpeter mufs chemisch rein, namentlich chlorfrei sein; der etwas hygroskopische Natronsalpeter wird nur bei Sprengpulvern teilweise an Stelle von Kalisalpeter angewendet. Der Schwefel soll gepulverter reiner Stangenschwefel sein, nicht Schwefelblume. Die Kohle für Schiefspulver mufs leicht verbrennlich, porös und weich sein; am besten ist Schwarzkohle vom Holz des Faulbaums *(Rhamnus frangula)*, nächstdem von der Erle, Pappel, vom Haselstrauch, Hanf. Das Holz wird meist in besonderen Fabriken entrindet und ohne oder mit Gewinnung der flüchtigen Nebenprodukte verkohlt. Gewöhnlich stellt man Schwarzkohle dar mit etwa 80—90 % C, 2—3 % H und 7,5—5 % O; bei nicht so weit gehender Verkohlung erhält man die seltener benutzte Rotkohle mit 70—75 % C, 4,5—5 % H und 20—25 % O, und Asche. Faulbaumholz (mit 10 % Wasser) giebt etwa 25 % Schwarzkohle. Die Pulverkohle ist also niemals reiner Kohlenstoff. Die frische Kohle besitzt Neigung zur Selbstentzündung; sie darf erst nach längerem Lagern verarbeitet werden.

Das Mischen und Zerkleinern geschah früher in Stampfwerken, jetzt meistens in Kugelmühlen. Um die Gefahr der Entzündung zu verringern, mischt und zerkleinert man „binäre" Sätze, nämlich a) Salpeter und Kohle und b) Kohle und Schwefel; die Kugelmühlen dazu sind cylindrische Trommeln von Eisengufs mit Bronzekugeln. Die binären Sätze werden zu ternären Sätzen in Trommeln von dickem Sohlleder mit Pockholzkugeln innigst gemischt; Metall ist hier auszuschliefsen, weil durch Reibung und chemische Einwirkung leicht Erwärmung und Entzündung eintreten kann.

Körnen. Das lockere Pulvermehl wird mit 5—10 % Wasser angefeuchtet und auf einem Kollergange (Läufer von Eisen, Bodenplatte von Phosphorbronze) gedichtet (gefährlichste Operation); die Brocken werden weiter a) für eckiges Pulver hydraulisch geprefst, zerschlagen, durch Stachelwalzen zerkleinert, gesiebt und in Abschleiffässern etwas gerundet; b) für Rundpulver durch Siebe von bestimmter Maschenweite gedrückt und im „Rundsack" mit dem Staub zusammen in Drehung versetzt. Im Rundsack, einem auf einer rotierenden Lattentrommel um eine horizontale Achse laufenden Sack, schleifen sich die Körner rund, das Pulver gleichzeitig mit aufnehmend; die Körner werden durch Siebe nach der Gröfse sortiert. Eckiges und Rundpulver kommen dann in Trockenkammern, wo sie bis zu einem Wassergehalt von 1,2—2 % getrocknet, und zuletzt in Holztrommeln, in denen sie, häufig mit einer Spur Graphit versetzt, poliert werden. Der Graphitüberzug soll das Pulver beständiger gegen Feuchtigkeit und leichter rollend machen; es wird davon bei Sprengpulver bis zum starken Glänzen zugesetzt; Schiefspulver dagegen soll nur matten Glanz haben, nicht abfärben (schmutzen) und beim Verbrennen keinen Anflug von Graphit hinterlassen; der Graphit ist schwer verbrennlich. Der Wassergehalt

soll etwa 1% betragen. Das eckige Pulver des deutschen Mausergewehrs hat eine Korngröfse von 0,5—1 mm, das ebenfalls eckige der Feldartillerie 4—9 mm Durchmesser.

Prismatisches Pulver. Für gröfsere Festungs- und Marinegeschütze wird das Pulvermehl zu gröfseren, cylindrischen oder sechsseitigen Prismen geprefst, bis zu Gröfsen von 45 mm Durchmesser und 55 mm Höhe und 100 g Gewicht. Damit die Entzündung von vielen Punkten der Ladung aus gleichzeitig beginnt, erhalten die Prismen eine oder mehrere Bohrungen. Das Pressen geschieht hydraulisch in Stahlhülsen mit Messingstempeln, event. mit Nadeln für die Bohrungen versehen. Vortrefflich und von den meisten Staaten eingeführt ist das braune prismatische Pulver C (82) der rheinisch-westfälischen Fabriken; dasselbe soll aus 79% NO_3K, 3% S und 18% nur bis zur Bräunung erhitztem Stroh bestehen. Infolge sehr langsamen Abbrennens erzeugt es einen geringeren Maximaldruck im Geschützrohr, wodurch dieses sehr geschont wird.

Die Prüfung des Pulvers erstrekt sich auf 1. Aussehen; 2. Schmutzen; 3. Abbrennen; 4. chemische Analyse: die Feuchtigkeit wird durch Trocknen bei 100° bestimmt; der Salpeter wird durch Wasser, der Schwefel durch Schwefelkohlenstoff oder Schwefelammonium ausgezogen; der Rückstand färbt, wenn er Rotkohle enthält, Natronlauge braun; 5. spezifisches Gewicht: Ein Stahlcylinder von bekanntem Inhalt wird mit Pulver gefüllt, dann wird Quecksilber hineingelassen und durch Wägen des Pulvers und Quecksilbers das spez. Gewicht des Korns ohne Zwischenräume ermittelt; es beträgt etwa 1,5, bei geprefstem prismatischem Pulver 1,6—1,9; 6. kubisches Gewicht, d. i. das spez. Gewicht des Pulvers mit Zwischenräumen: Man wägt ein lose gefülltes Dekaliter Pulver; das Gewicht soll nicht weniger als 9,5 kg, betragen; 7. Explosionswirkung durch Schiefsversuche.

Über die chemischen Vorgänge beim Verbrennen des Schwarzpulvers wurden die ersten grundlegenden Versuche von Bunsen und Schickschoff 1857 — an freier Luft —, später von Noble und Abel u. a. unter Druck angestellt; unter Druck sind die Verbrennungsprodukte etwas andere. Noble und Abel liefsen je 100—750 g Pulver in hermetisch geschlossenen Stahlcylindern explodieren und erhielten z. B. aus 100 g Pebble-Pulver mit 74,7% NO_3K, 14,3% C, 10% S, 1% H_2O Verbrennungsprodukte in Gewichten:

Gase	Druck von 1,4 t auf 1 □Zoll	Druck von 12,5 t auf 1 □Zoll
CO_2	25,77 g	27,70 g
N	11,51 „	11,39 „
CO	5,19 „	4,73 „
H_2S	1,34 „	0,84 „
H	0,07 „	0,05 „
CH_4	— „	0,12 „
	Sa. 43,88 g	44,83 g

	Druck von 1,4 t auf 1 □Zoll	Druck von 12,5 t auf 1 □Zoll
Feste Stoffe		
CO_3K_2	31,15 g	30,98 g
SO_4K_2	8,43 „	6,58 „
$S_2O_3K_2$	11,63 „	3,38 „
K_2S	4,16 „	10,55 „
CNSK	0,05 „	0,13 „
S	0,34 „	3,40 „
NO_3K	0,27 „	0,11 „
$CO_3(NH_4)_2$	0,09 „	0,04 „
	Sa. 56,12 g	55,17 g

Im Mittel erhielten Noble und Abel 43% Gase und 57% feste Stoffe; das Gasvolum betrug bei 0° und 760 mm Druck 232—285 l. Die Verbrennungswärme des Schiefspulvers beträgt 720—770 Cal. (s. S. 158). Chemische Gleichungen für den Explosionsverlauf hat Debus aufgestellt (Liebigs Ann. 265, 311).

Chloratpulver sind Mischung von chlorsaurem Kali mit Kohle und Schwefel (Zucker, Blutlaugensalz etc.); dieselben sind brisant und zum Schiefsen nicht geeignet. Zum Sprengen sind sie gut, doch dürfen sie auf Eisenbahnen nicht transportiert werden, weil sie schon durch geringe Erschütterung explodieren können.

Zu Leuchtsätzen und Signalfeuern dient als Grundmischung Salpeterschwefel, ein Gemisch von etwa 1 Mol. S und 2 Mol. NO_3K, welches mit Zusatz von Mehlpulver mit heller Flamme langsam abbrennt. Zusatz von Strontiumnitrat giebt Rot-, von Calciumnitrat Gelbrot-, Natriumnitrat Gelb-, Bariumnitrat Grün- und Kupfercarbonat oder Kupferammonsulfat Blaufeuer.

Carbonit und Roburit (Fabrik in Witten i. W.) sind neuere Sprengstoffe, insonderheit für Kohlenwerke bestimmt, sie sollen die Energie des Dynamits, aber eine geringere Brisanz und gröfsere Sicherheit gegen Schlagwetterentzündung besitzen. Sie bestehen aus an sich nicht explosiven Nitroverbindungen (Nitrobenzol, Nitronaphtalin, gechlorten Nitroverbindungen) mit Salpeter oder Chlorat und anderen Zusätzen. Im allgemeinen haben sie keine Vorzüge vor den Dynamiten.

Knallquecksilber

$C_2N_2O_2Hg$, ist nach älterer Ansicht das Quecksilbersalz der mit Cyansäure polymeren Knallsäure, des Nitrocyanmethans, $C(CN)(NO_2)H_2$, von Howard 1799 entdeckt. Das weifse, im trockenen Zustande sehr explosive Pulver wird hergestellt durch Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol und Quecksilbernitratlösung, nach nicht näher erforschten Reaktionen.

Man löst im Kleinen 10 g Quecksilber in 120 g NO_3H von 1,36 sp. G. und setzt 55 g 90proz. Alkohol hinzu. Beim gelinden Erwärmen erfolgt alsbald eine stürmische Reaktion, die man durch Löschen des Feuers und Nachgeben von weiteren 55 g Alkohol mäfsigt; die entweichenden Gase sind blausäurehaltig und giftig. Während der Reaktion und beim Erkalten scheidet sich Knallquecksilber in fast weifsen Kryställchen ab, die man abfiltriert, mit kaltem Wasser wäscht und trocknen läfst. Im Grofsen wendet man 1 kg Quecksilber auf einmal an, dazu etwa 10 Liter Alkohol; man arbeitet in geräumigen Glasretorten und fängt die entweichenden Dämpfe in Kondensationstürmen auf. In der Schönebecker Fabrik werden täglich 30 kg Quecksilber durch zwei Arbeiter verarbeitet; die Ausbeute beträgt 120—130% (berechnet 142) Knallquecksilber aus 100 Hg. Die Mutterlaugen gehen verloren, höchstens gewinnt man das Hg daraus durch Fällen mit Zink oder mit Schwefelcalcium.

Knallquecksilber bildet weifse Kryställchen, die sich aus siedendem Wasser umkrystallisieren lassen und in kaltem Wasser fast unlöslich sind; es ist sehr giftig, feucht ganz unexplosiv; trocken detoniert es durch kräftigen Schlag mit äufserster Heftigkeit. Durch allmählich wachsenden Druck läfst es sich bis zum Glasigwerden verdichten, ohne Zersetzung; erhitzt verpufft es bei 180°. Die Explosion verläuft glatt nach der Gleichung:

$$C_2N_2O_2Hg = 2CO + N_2 + Hg.$$

Wegen seiner geringen Empfindlichkeit wird Knallquecksilber mit Salpeter oder Kaliumchlorat, mit und ohne Zusatz von Schwefel oder Schwefelantimon vermischt. Solche Mischungen dienen zum Schiefsen mit Flaubertpatronen, in ausgedehnterer Weise zum Entzünden anderer Sprengstoffe, zum Füllen der Kupferzündhütchen, zur Entzündung von Schwarzpulver und von gröfseren Sprengkapseln für Dynamitpatronen, erstere mit 19—30 mg, letztere mit 0,3—1,5 g Knallquecksilber; die Füllung wird zum Schutz gegen Feuchtigkeit mit einem Harz (Mastix in Terpentinöl) überzogen.

Knallsilber, das Silbersalz der Knallsäure, ist viel explosiver als das Quecksilbersalz; es dient zu Spielereien, wie Knallerbsen und Knallbonbons.

Nitroglycerin.

Ausgezeichnet durch Explosionswirkung, Stärke und Brisanz sind die meisten organischen Salpetersäureester, fälschlich Nitroverbindungen genannt, wie:

Salpetersäure-Methylester	CH_3 - O - NO_2
„ -Äthylester	C_2H_5 - O - NO_2
„ -Glycolester	$C_2H_4 <^{O-NO_2}_{O-NO_2}$
„ -Glycerinester, Nitroglycerin, Sprengöl	$C_3H_5(O-NO_2)_3$
Nitromannit	$C_6H_8(O-NO_2)_6$
Trinitrocellulose, Schiefsbaumwolle	$C_6H_7O_2(O-NO_2)_3$

Von diesen haben nur Nitroglycerin und Schiefsbaumwolle technische Verwendung gefunden, weil sie leicht und billig dargestellt werden können und die stärksten Wirkungen geben; Nitroglycerin wird durch keinen der bekannten Sprengstoffe an Energie übertroffen. Eine ähnliche Verbindung ist die Nitrostärke, von Uchatius zuerst dargestellt (von Nobel in Wien verwendet).

Reines Nitroglycerin ist indessen in reinem Zustande wegen zu grofser Explosivität und Gefährlichkeit nicht praktisch verwendbar; erst die Erfindung des Dynamits durch Nobel 1867, eines festen transportfähigen, bei richtiger Handhabung ungefährlichen Gemisches von Nitroglycerin mit Kieselguhr, ist das Nitroglycerin technisch brauchbar geworden. Das Dynamit hat eine vollständige Umwälzung in der Sprengtechnik hervorgerufen; die grofsartigen modernen Ingenieurarbeiten, Sprengung von Eisenbahntunnels und unterseeischen Felsen wären ohne Dynamit und die neueren brisanten Sprengstoffe nicht in dem Umfange und in der kurzen Zeit auszuführen gewesen.

Darstellung des Nitroglycerins, $C_3H_5(O\text{-}NO_2)_3$. Nitroglycerin entsteht leicht durch Einwirkung konzentrierter Salpetersäure, noch besser eines Gemisches von Salpetersäurehydrat und Schwefelsäurehydrat, auf wasserfreies Glycerin nach der Gleichung:

$$C_3H_5(OH)_3 + 3NO_2\text{-}OH = C_3H_5(O\text{-}NO_2)_3 + 3H_2O.$$

Die Schwefelsäure hat den Zweck, das bei der Reaktion frei werdende Wasser zu binden. Man wendet auf 100 kg Glycerin von 1,27 spez. G. (= 31° Bé) 286 kg Salpetersäure von 1,5 spec. G. (= 48° Bé) und 490 kg Schwefelsäure von 1,84 (66° Bé) an. In das mit kaltem Wasser durch Kühlschlangen gekühlte und mit abgekühlter getrockneter Luft gerührte Säuregemisch fliefst das Glycerin in dünnem Strahle ein, so dafs die Temperatur nicht über 30° steigt; über 30° tritt Entwickelung von roten Dämpfen ein, die bis zur Explosion führen kann; bei 20—22° werden die besten Ausbeuten erzielt. Die Flüssigkeit wird hierauf in den „Scheidetrichter“ abgelassen, wo sie sich in zwei Schichten trennt; oben schwimmt das Nitroglycerin auf der schwereren Säureschicht. Man läfst die Säure durch Öffnen eines Hahnes zur „Nachscheidung“, das Nitroglycerin zur Wäsche abfliefsen und wäscht dies vermittelst Luftrührung zuerst mit kaltem, dann mit warmem Wasser, zuletzt mit Sodalösung gut aus — wenn nicht die letzten Spuren Säure ausgewaschen sind, ist das Produkt nicht haltbar — und filtriert durch calcinierte Soda, welche alles suspendierte und gelöste Wasser zurückhält.

Das abgetrennte Säuregemisch wird jetzt allgemein zur „Nachscheidung“ stehen gelassen, wodurch das noch suspendierte Öl nach oben steigt; früher verdünnte man mit Wasser, so dafs es sich am Boden sammelte. Die sorgfältig geschiedene Säure wird durch Einblasen von Wasserdampf und erhitzter Luft denitriert und wieder eingedampft; die Stickoxyde werden in Kondensationsanlagen verdichtet. Die Nachscheidung ist bei mangelhaften Einrichtungen gefährlich und kostete 1885 dem Direktor einer belgischen Fabrik das Leben.

Eigenschaften. Nitroglycerin ist ein farbloses, meist etwas gelblich gefärbtes Öl von 1,60 spez. Gew., von süfslichem Geschmack, giftig, die Dämpfe erzeugen Kopfweh und Schwindel. Es ist im Wasser fast unlöslich, wird bei $+ 8^0$ fest und ist im gefrorenen Zustande sehr gefährlich; es mufs sehr vorsichtig wieder aufgetaut werden. An offener Flamme entzündet, brennt es in kleineren Mengen in der Regel ruhig ab; aber rasch auf 180^0 erhitzt oder durch Schlag oder Stofs, oder durch die Explosion eines Knallquecksilberzünders explodiert es mit furchtbarer Gewalt. Die Explosion erfolgt nach der Gleichung:

$$C_3H_5(O\text{-}NO_2)_3 = 3CO_2 + 2^1/_2H_2O + 3N + {}^1/_2O.$$

Es findet also vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs statt, sogar bleibt noch etwas Sauerstoff übrig, im Gegensatz zu Schwarzpulver und Schiefsbaumwolle u. s. w., bei denen der Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung nicht ausreicht. Bei langsamer Verbrennung treten auch Untersalpetersäure und Kohlenoxyd auf. Über Gasvolum, Druck und Energie s. S. 158; seine grofse Überlegenheit über Schwarzpulver besteht nicht blos in der gröfseren Energie, sondern auch in seiner Brisanz.

Reines Nitroglycerin wird in Deutschland nicht mehr als Sprengstoff verwendet; es darf nicht auf Eisenbahnen transportiert und nur am Herstellungsort aufbewahrt werden. Zur Vernichtung gräbt man es fern von Wohnungen in feuchte Erde oder läfst es in kleinen Portionen, mit Sägemehl vermischt, an freier Luft abbrennen.

Dynamit.

Man versteht unter Dynamit jede Mischung von Nitroglycerin mit einem festen Körper; die zahlreichen sehr verschiedenen Dynamite unterscheidet man als solche mit wirksamer und solche mit unwirksamer Grundmischung.

A. Dynamite mit unwirksamer Grundmischung. Kieselguhrdynamit besteht meist aus 75% Nitroglycerin und 25% Infusorienerde, Kieselguhr, d. i. fein verteilter lockerer Kieselerde,[1]) welche grofse Mengen Nitroglycerin zu einem festen knetbaren Teig aufnimmt. Andere indifferente Stoffe, wie Kaolin, Kreide eignen sich weniger gut. Das Durchmischen geschieht mit der Hand.

Guhrdynamit ist viel weniger empfindlich gegen Druck und Stofs als reines Nitroglycerin, verträgt die Erschütterungen des Transportes, aber nicht die eines einschlagenden Geschosses; entzündet brennt es in kleiner Menge, z. B. als Patrone, ruhig ab, in gröfseren Mengen kann aber Explosion eintreten. Längere Zeit einer Temperatur von über

[1]) Die gröfsten Lager befinden sich bei Unterlüss bei Celle.

60^0 ausgesetzt, z. B. auf Öfen oder Dampfkesseln, oder rasch auf 180^0 erhitzt, explodiert es. Nach längerem Aufbewahren tritt ganz langsam Selbstzersetzung ein (wie es scheint, nur bei nicht durchaus reinem Nitroglycerin), unter Bildung von nitrosen, sauren Dämpfen, die zur Explosion führen kann; diese Selbstzersetzung wird vermieden durch Zumischung von 1—2 % Kreide. Sicher, und immer beim Gebrauch, wird Dynamit durch die gleichzeitige Entzündung und den Gasdruck des Knallquecksilberzünders zur Explosion gebracht; nur gefrorenes Dynamit kann unvollständig explodieren und mufs deshalb vorher aufgetaut werden.

Dynamit wird verwendet in 6—10 cm langen und $1^1/_2$—2 cm dicken Patronen, in Pergamentpapier gehüllt. Durch Drücken oder beim Liegen in Wasser tritt aus denselben Nitroglycerin aus, weshalb die Anwendung des Guhrdynamits unter Wasser eine beschränkte ist. Die in die Patronen eingesenkte Sprengkapsel wird mittels Zündschnur — einer mit Mehlpulver gefüllten, gedrehten, mit Firnis überzogenen Hanfschnur — oder durch elektrische Zündung (Funken oder Glühdraht) entzündet.

Aufbewahrung und Transport des Dynamits, sowie der Sprengmittel überhaupt, sind durch das Reichsgesetz von 1884 geregelt; die Lager stehen unter Polizeiaufsicht. Verpackung und Transport sind nur in Patronen zulässig, die kein flüssiges Öl abtropfen lassen. Die Vernichtung geschieht durch vorsichtiges Abbrennen einzelner Patronen ohne Sprengkapseln, oder durch Vergraben in feuchter Erde.

B. Dynamite mit wirksamer Grundmischung. Die Kieselguhr ist ein unwirksamer und, da sie das Volum vergröfsert und Wärme entzieht, schädlicher Ballast; man kann sie durch andere wirksame Stoffe ersetzen, welche gleichzeitig noch durch einen höheren Kohlenstoffgehalt den überschüssigen Sauerstoff des Nitroglycerins verbrennen, so dafs der möglichst hohe Wärmeeffekt erzielt wird.

Celloluse-Dynamit enthält neben 70—75 % Nitroglycerin halb verkohlte Holzfaser, es besitzt Chokoladefarbe. Nobels Dynamite No. 2, 3 und 4 enthalten aufser Nitroglycerin und Kieselguhr mehr oder weniger nitriertes Holzmehl. Dualin enthält 50 % Nitroglycerin, 30 % Sägespäne und 20 % NO_3K, ist weniger brisant; ebenso wie Lithofrakteur, welches noch salpetersauren Baryt, Schwefel, Braunstein und Cellulose enthält. Brains Sprengpulver ist eine Mischung von Nitroglycerin und Chloratpulver; es ist brisanter als Dynamit und wegen Gefährlichkeit vom Transport ausgeschlossen. Gröfsere Bedeutung hat

Sprenggelatine, bestehend aus 92 % Nitroglycerin und 8 % Collodiumwolle (s. u.). In Nitroglycerin wird bei 50^0 die Collodiumwolle aufgelöst, so dafs beim Erkalten eine zähe Gallerte entsteht. Spez. G. 1,6. Die Collodiummolle mufs einen dem überschüssigen Sauerstoff des Nitro-

glycerins entsprechenden Überschuls von Kohlenstoff enthalten. Sprenggelatine ist noch weniger empfindlich als Dynamit, zur Explosion sind besondere Zündpatronen erforderlich. Ihr gröfster Vorzug ist Anwendbarkeit unter Wasser, welches kein Öl auswäscht. Ihre Brisanz und Stärke sind gröfser als die des Guhrdynamits. Die zur Entzündung dienenden Zündpatronen sind mit

Gelatine-Dynamit gefüllt, bestehend aus etwa 62 % Nitroglycerin, 2 % Collodiumwolle, 8 % Holzmehl und 26 % Natronsalpeter; derselbe ist wasserbeständig und explodiert sicher durch ein Knallquecksilberhütchen.

Schiefsbaumwolle.

Baumwolle, d. i. fast reine Cellulose, $nC_6H_{10}O_5$, wird durch Salpeterschwefelsäure leicht in Salpetersäureester verwandelt, nitriert; je nach der Dauer der Einwirkung treten mehr oder weniger Nitrogruppen ein. Von Bedeutung sind

Dinitrocellulose, Collodiumwolle, $nC_6H_8O_3(O\text{-}NO_2)_2$ mit 11,11 % N

Trinitrocellulose, Schiefsbaumwolle, $nC_6H_7O_2(O\text{-}NO_2)_3$ mit 14,14 % N.

Die Schiefsbaumwolle wurde um 1846 von Schönbein und von Böttcher entdeckt; wegen der öfter beobachteten Selbstzersetzung und Explosion beim Aufbewahren hatte man in den 60er und 70er Jahren die technische Benutzung aufgegeben; heute ist sie mit Erfolg wieder aufgenommen.

Darstellung der Schiefsbaumwolle (für rauchloses Pulver). Baumwolle wird in das Gemisch von 1 Tl. Salpetersäure von 1,5 spez. G. (48° Bé) und 2 Tl. Schwefelsäure von 1,84 sp. G. (66° Bé) in eiserne Gefässe eingetragen und nach einer bestimmten Einwirkungsdauer mit eisernen Zangen herausgenommen, sofort ausgedrückt, in Zentrifugen geschleudert und mit Wasser gewaschen. Der gröfste Teil der gebrauchten Säure wird öfters wieder benutzt, nur durch frische, an Schwefelsäure reichere ergänzt. Nach öfterem Gebrauche wird die Säure denitriert (s. Nitroglycerin). Die Schiefsbaumwolle wird im Holländer zerrissen, in Waschholländern sorgfältig ausgewaschen, mit 1,5—1,8 % CO_3Ca vermischt, in Zentrifugen geschleudert und bei 40° C. getrocknet; das Trocknen ist gefährlich, weil die Schiefswolle elektrisch wird und schon bei geringer Reibung Funken geben kann. Die Schiefswolle enthält immer beträchtlich Dinitrocellulose beigemengt, welche vollständig nur durch Ausziehen mit Alkohol-Äther entfernt werden kann.

Darstellung der Collodiumwolle. Man verwendet Mischungen von Salpeter- und Schwefelsäure, deren Wassergehalt zusammen 15—16 % beträgt.

Collodiumwolle, wesentlich Dinitrocellulose, unterscheidet sich von der Schiefsbaumwolle durch geringere Explosivität und durch die Löslichkeit in Alkohol-Äther; sie dient in der Sprengtechnik nur in Mischungen. In gröfserem Umfange wird sie benutzt zur Herstellung

von Celluloïd, d. i. ein Gemenge von Collodiumwolle mit Kampher, welches ähnliche physikalische Eigenschaften besitzt wie Hartgummi, sich auch färben läfst, und zu Spielbällen und Schmuckgegenständen verarbeitet wird, die aber entzündlich, wenn auch nicht explosiv sind. Die Lösung der Collodiumwolle in Alkohol-Äther, Collodium genannt, wird in der Wundbehandlung und (namentlich früher) in der Photographie benutzt.

Schiefsbaumwollle. Die lose Schiefsbaumwolle gleicht äufserlich noch der Baumwolle, fühlt sich aber etwas rauher an, entzündet sich leicht und verpufft, ohne darunter liegendes Schiefspulver zu entzünden. Um als Sprengstoff brauchbar zu sein, mufs sie verdichtet werden. Komprimiert bildet sie grauweifse Prismen oder Cylinder von 1—1,2 spez. Gew., zersetzt sich erst weit über 100°, brennt entzündet ohne Explosion ab, im geschlossenen Raume wie Schwarzpulver, ist gegen Schlag und Stofs fast ganz unempfindlich, explodiert aber mit äufserster Brisanz durch die Entzündung eines Knallquecksilbersatzes. Die Unempfindlichkeit wird noch mehr gesteigert durch Tränken mit Paraffin. Die Zersetzung erfolgt etwa nach der Gleichung:

$$2C_6H_7O_2(O\text{-}NO_2)_3 = 5CO + 7CO_2 + 8H + 3H_2O + 6N.$$

Der Sauerstoff reicht also zur vollständigen Verbrennung nicht aus; die Zersetzung nähert sich dieser Gleichung um so mehr, je höher der Druck ist; bei geringerem Druck, also bei geringerer Dichte der Schiefsbaumwolle und bei langsamerem Verpuffen nehmen Kohlenoxyd und Wasser zu, Kohlensäure und Wasserstoff ab; schliefslich treten auch salpetrige Gase auf. Rauch und Rückstand entstehen nicht.

Die Aufbewahrung der nicht vollständig ausgewaschenen Schiefsbaumwolle ist, namentlich im Licht, gefährlich; es bilden sich salpetrige Gase, welche die Wolle in eine schwammige Masse verwandeln, zuweilen unter Explosion zersetzen. Durch sehr sorgfältiges Auswaschen, Beimengen von 1—2% CO_3Ca und Aufbewahren im Dunkeln wird die Selbstzersetzung vermieden. Schiefswolle löst sich in keinem Lösungsmittel, doch wird es durch Essigäther oder Aceton, namentlich bei Zusatz von etwas Kampher, gelatiniert.

Anwendung. Schiefsbaumwolle diente komprimiert bisher wegen seines hohen Preises (1 kg 4—5 Mk.) nur für einzelne militärische Zwecke, namentlich zum Füllen der Torpedos, auch zum raschen Sprengen von Eisenbahnverbindungen; seit kurzem als Rohstoff für

Rauchloses Pulver.

Seit kaum 3 Jahrzehnten ist man bemüht, das jahrhundertelang unverändert gebliebene Schwarzpulver rationell zu verbessern, seine Energie

zu erhöhen und die Explosionsdauer namentlich für schwere Geschütze zu verlangsamen. Die volle Gasentwickelung soll erst stattfinden, wenn das Geschofs sich bereits der Laufmündung genähert hat, d. h. der Maximaldruck soll möglichst gering sein. Die Ergebnisse dieser Bemühungen waren zunächst das dichtere geprefste schwarze und das braune prismatische Pulver; doch ist eine wesentliche Vermehrung der Energie beim Schwarzpulver nicht möglich. Endlich gelang es 1888 in Frankreich (Turpin und Vieille) den energiereicheren, aber brisanten Sprengstoffen Schiefswolle und Nitroglycerin ihre Brisanz zu nehmen durch Gelatinieren der Schiefswolle und damit die Erfindung des rauchlosen Pulvers. Im verdichteten, gelatinierten Zustande lassen sich sowohl Schiefswolle wie Nitroglycerin durch schwache Knallquecksilberzünder langsam „verbrennen“ wie Schwarzpulver, während sie mit stärkeren Zündern brisant wie Dynamit explodieren, „detonieren“.

Das rauchlose Pulver des französischen Lebel- und des deutschen Infanteriegewehres Modell 1888 ist Pulver aus Schiefsbaumwolle, richtiger aus einem Gemisch von Trinitrocellulose mit (weniger) Dinitrocellulose. Pulver aus reiner Trinitrocellulose verbrennt noch zu brisant.

Schiefswolle mit mindestens 12,7—12,9% N (einschliefslich 1,5—1,8% CO_3Ca) wird durch Kneten mit Essigäther, Aceton, Amylacetat etc. (unter Zusatz von Alkohol, Kampher etc.) in eine durchscheinende plastische Masse verwandelt, zu dünnen Platten ausgewalzt, in Streifen und weiter in quadratische Blättchen zerschnitten und getrocknet. Das Gelatiniermittel kann meist nicht wiedergewonnen werden, ein beträchtlicher Teil desselben bleibt im Pulver und erteilt diesem den charakteristischen ätherischen Geruch. Um den Blättchen die elektrischen Eigenschaften zu nehmen, werden sie leicht graphitiert. Die Blättchen für das Infanteriegewehr sind 0,3 mm dick und 1,7 mm □; für Geschütze dicker und 2—3 mm □.

A. Nobels rauchloses Pulver ist ganz anderer Art, es besteht zu je 50% aus Nitroglycerin und Collodiumwolle; es ist als „Ballistit“ z. B. in Italien eingeführt.

Von seiner Sprenggelatine ausgehend, gelatiniert Nobel eine besondere Art Collodiumwolle, welche in Nitroglycerin leicht löslich ist, mit Nitroglycerin bei 60°—90°, zuletzt unter Wasser um die Gefahr zu vermindern; zur Haltbarkeit wird 1—2% Diphenylamin zugesetzt. Durch Walzen und Schneiden wird die Masse zu kleinen regulären Würfeln von 0,5—20 mm Seitenlänge geformt. Spec. Gew. 1,6. — Ähnlich soll das in England eingeführte „Cordit“ zusammengesetzt sein.

Das „rauchlose“ Pulver verbrennt fast ganz ohne Rückstand und entwickelt deshalb nur eine schwache Wasserdampfwolke, der sich (bei Nobels Pulver) Spuren von gelber salpetriger Säure beimischen; auch der Knall ist schwächer. An freier Luft angezündet brennt es viel langsamer ab als Schwarzpulver, ebenso im Gewehrlauf bei zu schwachem

Druck, so dafs es für Jagdgewehre, namentlich Schrotschufs, bislang nicht recht brauchbar ist, jedenfalls eine andere Körnung erfordert. Sind die Blättchen für die im Lauf zur Verfügung stehende Verbrennungszeit zu grofs, so fliegen sie zum Teil unverbrennt hinaus. An Geschofswirkung ist es dem Schwarzpulver weit überlegen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Altes deusches Mauser-Gewehr Modell 1871/84	Neues Gewehr Modell 1888
Kaliber	11 mm	7,9 mm
Pulvergewicht	5 g	2,5 g
Gewicht des Geschosses . .	25 g	14,5 g
Anfangsgeschwindigkeit . .	435 m	620 m
Höchste Erhebung über die Visierlinie (500 m) . . .	3 m	1,5 m
Maximaldruck	1800 Atm.	3200 Atm.

Die grofse Überlegenheit des neuen rauchlosen Pulvers über das Schwarzpulver besteht in seiner gröfseren Energie, wodurch dem Geschofs eine gröfsere Anfangsgeschwindigkeit, gestrecktere Flugbahn und viel stärkere Durchschlagskraft mitgeteilt wird. Das kleinere Kaliber der Geschosse erhöht diese Vorzüge. Dagegen liegt noch ein erheblicher Übelstand in dem gewaltigen Druck, wodurch die Gewehrläufe sehr mitgenommen werden; derselbe steigt mit dem Stickstoffgehalt der Schiefswolle. Auch die Haltbarkeit des neuen Pulvers ist noch nicht sicher festgestellt; nur lange Erfahrungen können darüber entscheiden. Das ganze Gebiet, eins der wichtigsten, welche die neuere chemische Technik erschlossen hat, ist in lebhafter Entwickelung begriffen; bietet doch die organische Chemie eine Unzahl energiekräftiger explosiver Stoffe dar, deren Anwendung zum Schiefsen heute nicht mehr unmöglich erscheint.

Ein Vorläufer des rauchlosen Pulvers ist das in England schon seit 20 Jahren zu Jagdzwecken benutzte weifse „Schultze-Pulver“ gewesen, welches aus nitriertem Holzschliff, Barytsalpeter und Stärkemehl besteht.

Pikratpulver.

Zu den explosiven Nitroverbindungen gehört die Pikrinsäure mit ihren Salzen, Trinitrophenol $C_6H_2(NO_2)_3\text{-}OH$, im Gegensatz zu den Salpetersäureestern eine wirkliche Nitroverbindung, welche leicht aus Phenol (Karbolsäure), oder besser aus Phenolsulfosäure, und Salpetersäure darzustellen ist.

Die Pikrinsäure, in schwefelgelben Blättchen krystallisierend, von stark bitterem Geschmack, brennt angezündet ohne Explosion ab, kann aber explodieren, wenn der Dampf überhitzt wird, ist gegen Stofs unempfindlich, explodiert aber sicher und brisant mit Knallquecksilber. Die Zersetzungsgleichung könnte sein:

$$C_6H_2(NO_2)_3\text{-}OH = 6CO + H_2O + H + 3N.$$

Es bilden sich auch Blausäure und Stickoxyde; jedenfalls fehlt es sehr an

Sauerstoff. Sehr explosiv beim Erhitzen und bei Stofs sind die Salze; setzt man ihnen noch Kaliumchlorat oder Salpeter zu, so ist ihre Energie eine sehr bedeutende. Das Melinit von Turpin, aus Ammonpikrat und Salpeter bestehend, war vor 1888 in Frankreich versuchsweise als Gewehrpulver eingeführt, ist aber wegen seiner Gefährlichkeit bei Transport und Aufbewahrung wieder verlassen. Zum Füllen von Brisanzgranaten scheint es noch in Gebrauch zu sein.

Anhang: Zündhölzer.

Bis vor 70 Jahren dienten Feuerstein, Stahl und Zunder nebst dem Schwefelholz als Feuerzeug. 1823 erfand Döbereiner das leider wenig handliche Wasserstoff-Feuerzeug. Die ältesten Reibhölzer, welche Chloratmischungen als Zündmasse enthielten, konnten sich wegen der explosionsartigen Entzündung nicht einbürgern; einige Verbreitung fanden die „Tunkfeuerzeuge“ mit chlorsaurem Kali und Zucker oder Schwefel (nebst Klebstoff) an den Köpfen, die beim Eintunken in schwefelsäuregetränkten Asbest entflammten. Seit den 30er Jahren haben die Phosphorzündhölzer alle anderen verdrängt, deren Zündmasse wesentlich aus Phosphor und Bleisuperoxyd, ohne Chlorate, besteht; und seit 25 Jahren treten an deren Stelle phosphorfreie Sicherheitshölzer, welche nur einer Reibfläche von rotem Phosphor bedürfen. Seitdem wird der Phosphor im grofsen fabriziert; derselbe geht fast ausschliefslich in die Zündwarenindustrie.

Phosphor erzeugen England, Frankreich und Rufsland, Deutschland bisher nicht. Früher diente dazu als Rohstoff nur Knochenasche, jetzt vorwiegend die billigeren Mineralphosphate. Man zerlegt dieselben mit Schwefelsäure, entfernt den Gips und dampft die Lösung, welche wesentlich Monocalciumphosphat, $(PO_4)_2\,CaH_4$, neben freier Phosphorsäure enthält, zum Sirup ein, mengt diesen innig mit Holzkohlen- oder Kokspulver und destilliert aus Thonretorten in Galeerenöfen, ähnlich wie rauchende Schwefelsäure (S. 58) bei Gelbglut. Der in Wasser aufgefangene Rohphosphor wird durch eine zweite Destillation aus Eisenretorten gereinigt, auch durch Leder filtriert und — stets unter Wasser — zu Stangen geformt. Nur $^2/_3$ der P_2O_5 des Monocalciumphosphats werden zu Phosphor reduziert. Nach Readmann ist es jetzt aber gelungen, durch Glühen des rohen Phosphoritpulvers mit Kieselsäure und Kohle im elektrischen Schmelzofen bei Weifsglut bis 86 % des Phosphors abzudestillieren. — Der rote, „amorphe“ Phosphor wird hergestellt durch längeres Erhitzen des gelben bei Luftabschlufs in emaillierten Eisenkesseln, in Sandbädern auf 250°, Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff und Auskochen mit Natronlauge.

Phosphorzündhölzer. Zur Herstellung der Hölzchen werden Holzscheite durch Dämpfen erweicht, cylindrisch abgedreht und durch Schälmaschinen spiralig in ein Blatt von der Dicke der Hölzchen zerschält; das Blatt wird zu eckigen Hölzchen zerschnitten. Runde Hölzer, „Draht“, erhält man durch Hobelmaschinen mit röhrenförmigen Messern. Die getrockneten Hölzchen werden durch sinnreiche Einlegemaschinen auf gefurchte Bretter verteilt, so dafs die Köpfe einzeln hervorstehen, und in Rahmen festgeklemmt. Zunächst taucht

man die Kopfenden in geschmolzenen Schwefel oder besser in Paraffin oder Stearinsäure, welche Stoffe die Entzündung der eigentlichen Zündmasse auf das Holz zu übertragen haben und das Kopfende in dünner Schicht bedecken bezw. in dasselbe eingedrungen sein müssen; Paraffin und Stearinsäure verbrennen rauch- und geruchlos.

Darauf folgt das „Tunken" in die Zündmasse. Diese enthält nur 4—7 % Phosphor, 50 % und mehr Bleisuperoxyd oder statt dessen (weniger gut) Salpeter, Mennige oder Braunstein; Chlorate sind wegen der Explosionsgefahr ausgeschlossen. Als Bindemittel dient in der Regel Dextrin (30—35 %) in 13—15 % Wasser gelöst, auch Leim; die Pflanzengummi sind teuerer. Durch Kreide, Chromgelb, Ultramarin etc. kann man die Masse färben; für helle Farben mufs statt Bleisuperoxyd Mennige oder Bleinitrat verwendet werden. Diese Bestandteile der Zündmasse werden in emaillierten bedeckten Eisenkesseln, mit Rührwerk, Dunstrohr und Dampfmantel gemischt, indem man in die heifse Dextrinlösung erst den unter Wasser geschmolzenen Phosphor, dann die übrigen Zusätze einrührt und bis zum Erkalten weiterrührt. Die zähe Masse wird auf Steinplatten in gleichmäfsiger dünner Schicht aufgestrichen, und in diese wird eingetunkt; bessere Ware erfordert zweimaliges Eintunken. Die Zündmasse soll birnförmig fest am Holzkopf haften und sich erst bei kräftigem Reiben an einer rauhen Fläche gleichmäfsig entzünden, ohne zu spritzen. Zur Verhütung langsamer Oxydation des Phosphors, die in feuchter Luft die Hölzer bald unwirksam macht, auch des Geruches wegen überzieht man die Köpfe besserer Hölzchen mit einer dünnen Lackschicht. Durch Tränken der Hölzer mit Ammonphosphat oder -sulfat verhindert man das Nachglimmen und das Abfallen verbrannter Reste.

Sicherheitshölzer. Die Giftigkeit des gelben Phosphors und seine gefährliche Handhabung veranlafsten schon in den 50er Jahren Schrötter, den Entdecker des roten Phosphors, diesen für Zündhölzer zu verwenden; aber erst gegen Ende der 60er Jahre sind die „Sicherheits"- oder „schwedischen" Zündhölzer von Schweden aus über die ganze Erde verbreitet. Die Hölzer selbst sind ganz frei von Phosphor: ihre Zündmasse besteht aus Kaliumchlorat, Schwefel oder Schwefelantimon (Kaliumbichromat, Braunstein), Gummi- oder Dextrinlösung und indifferenten Beimischungen, wie Glaspulver, Umbra, Caput mortuum; aufserdem sind die Hölzer mit Paraffin bezw. mit Ammonphosphat getränkt. Zur Entzündung dieser Masse ist eine besondere Reibfläche erforderlich, welche mit rotem Phosphor, Schwefelantimon und Dextrinlösung bestrichen ist. Durch die Reibwärme wird eine Spur des roten Phosphors in gelben Phosphor umgewandelt, der sich und das Hölzchen entzündet.

Reibzündhölzer, welche phosphorfrei sind, an jeder rauhen Fläche angestrichen werden können, und nicht zu stürmisch anbrennen, scheinen sich mit Hülfe von Pikraten oder Bleihyposulfit herstellen zu lassen, haben aber bis jetzt noch keine Erfolge aufzuweisen.

Kalk, Mörtel, Cement.

Litt.: Feichtinger, Mörtelmaterialien 1885. Heusinger v. Waldegg, Kalk- und Cementfabrikation 1875. Gottgetreu, Baumaterialien 1880.

Kalk.

Calciumoxyd, gebrannter Kalk, CaO, ist, wie Schwefelsäure, einer der wichtigsten Rohstoffe der chemischen Grofsindustrie. Er dient, aufser zu vielen anderen Zwecken (Soda, Thomasstahl, Zucker, Desinfektion, Dünger etc.) seit alters zur Herstellung von Mörtel, einem Gemisch von gelöschtem Kalk und Sand, welches, an der Luft allmählich unter Aufnahme von Kohlensäure und Abgabe von Wasser erhärtend, die Steine der Gemäuer fest verbindet.

Der Kalk wird gewonnen durch Brennen von kohlensaurem Kalk, der sich in Gebirgsmassen sehr rein als Marmor, und mehr oder weniger verunreinigt als dichter Kalkstein, als Muschelkalk, Kreide etc., weifs, gelb, grau, braun und blau gefärbt, findet. Zum Brennen darf er nicht zu viel Verunreinigungen enthalten; ein gröfserer Gehalt an kieselsaurer Thonerde, Thon (thoniger Kalkstein, Kalkmergel) brennt leicht „tot“, d. h. er sintert und löscht sich nicht mehr, ist aber als hydraulischer Kalk zu gebrauchen; gröfsere Mengen Magnesia verlangsamen ebenfalls das Löschen und machen den Kalk, ebenso wie Thon, mager, d. h. geben ein rauhes körniges Mehl von Kalkhydrat, welches beim Anmachen mit Wasser einen kurzen mageren Teig bildet, während reiner Kalk Fettkalk ist, ein sehr zartes lockeres Hydratmehl, und mit Wasser einen zähen, schlüpfrigen fetten Teig giebt. Ein Gehalt an Eisenoxyd macht den Kalk gelblich bis braun, und zum Weifsen ungeeignet; Gehalt an Kohle und Bitumen schadet nichts, weil beides verbrennt.

Wird kohlensaurer Kalk in geschlossenen Gefäfsen erhitzt, so dafs die Kohlensäure nicht entweichen kann, so schmilzt er unzersetzt und erstarrt beim Erkalten zu Marmor. Im luftleeren Raum bleibt bei 610° die Kohlensäureentwickelung bei einem Druck von 46 mm stehen, bei 740° beträgt die „Dissoziationsspannung“ 255 mm, bei 812° eine Atmosphäre; umgekehrt nimmt Ätzkalk, in reiner Kohlensäure erhitzt, diese der

Dissoziationsspannung entsprechend, reichlich auf. Sehr leicht findet aber vollständiger Zerfall in Ätzkalk und Kohlensäure statt, wenn die Kohlensäure durch andere Gase, Luft, Stickstoff, Kohlenoxyd oder Wasserdampf, weggeführt wird, wie das in den Kalköfen stets der Fall ist. Dabei findet bei einer Gewichtsabnahme von 44% nur eine Volumverminderung von 10—20% statt, der gebrannte Kalk ist sehr porös. Reines Calciumoxyd schmilzt und sintert bei den höchsten Temperaturen nicht wohl aber thon-, eisen- und alkalihaltiger Kalk, der deshalb vorsichtig gebrannt werden mufs. 1 kg kohlensaurer Kalk bedarf zur Zerlegung einer Wärmezufuhr von 425 Cal., 100 kg bedürfen somit $\frac{425 \times 100}{8083} = 5{,}25$ kg Kohlenstoff als Brennmaterial; dazu kommt beim Kalkbrennen noch die Wärme, welche den Kalk auf die Glühtemperatur zu erhitzen und die Verluste der Leitung und Strahlung zu decken hat. In den besten Öfen, nämlich den Hofmannschen Ringöfen, verbraucht man auf 100 kg Ätzkalk (= 180 CO_3Ca) 18—20 kg Steinkohlen, in den Rumford-Öfen 32 kg.

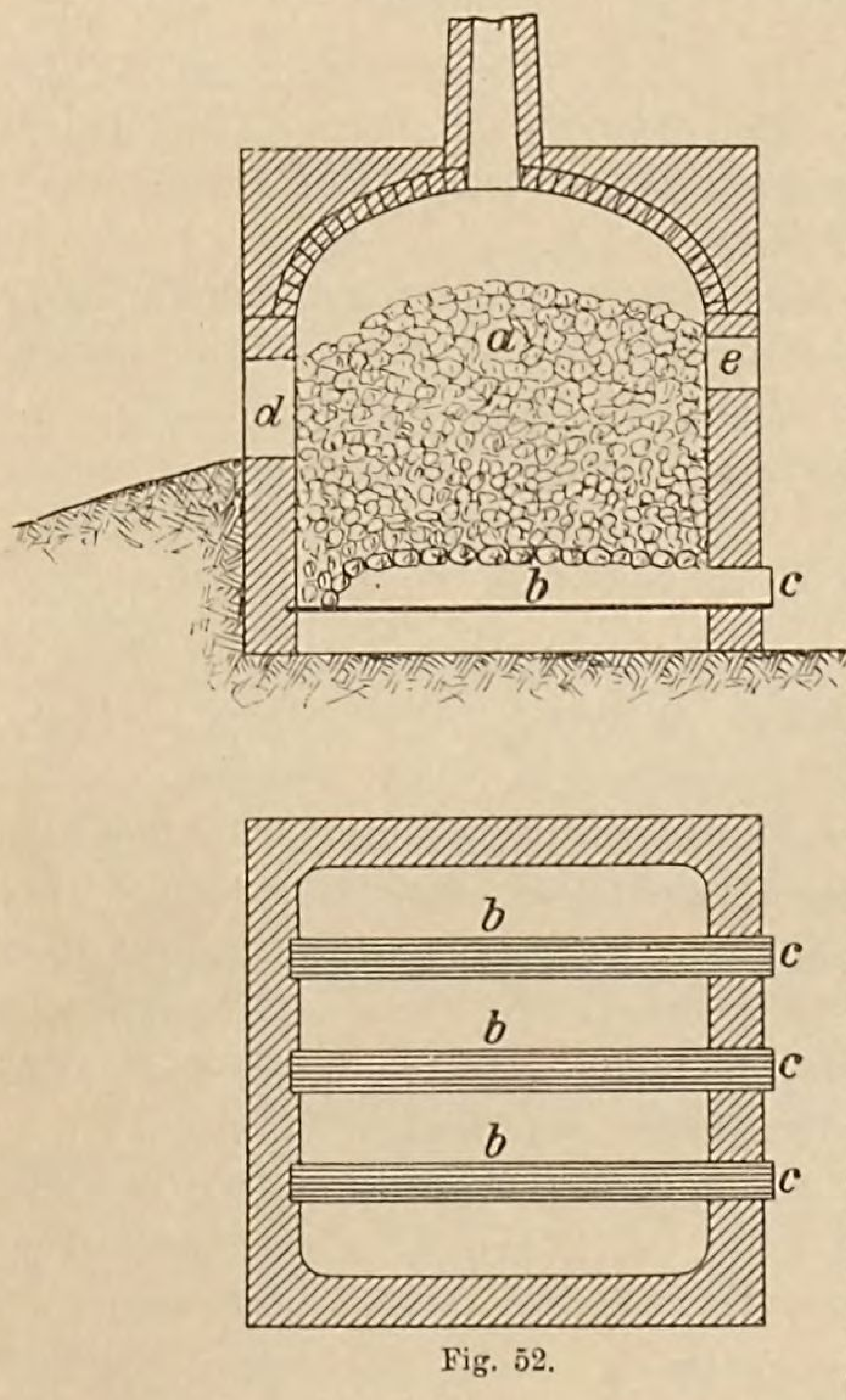


Fig. 52.

Kalköfen. Das Kalkbrennen geschieht in verkehrsarmen Gegenden zum Teil noch in sehr unvollkommenen Öfen unter grofser Verschwendung von Brennstoff; Öfen mit beständigem Betriebe erfordern weniger Brennstoff, als solche mit unterbrochenem, setzen aber einen regelmäfsigen Absatz voraus. Zu den letzteren gehören die Meiler, Gruben, Feldöfen und Flammöfen; einen Meilerofen des Deisters zeigt Fig. 52. In dem quadratischen aus Chamottesteinen gemauerten Raume mit gewölbter Decke und Esse wird der Kalkstein durch d eingefahren und über drei langen Rosten b, aus drehbaren Stäben bestehend, geschichtet, so dafs über den Rosten aus Kalksteinen gewölbte Kanäle für den Brennstoff freibleiben. Wenn die Rotglut erreicht ist, werden die Feuer gelöscht und der Ätzkalk durch Öffnen der Verschlüsse bei d und e rasch abgekühlt. Die richtige Brenntemperatur bemifst der Kalkbrenner an dem Aussehen des Produkts; graue Farbe und Risse zeigen Sinterung, d. h. zu hohe Temperatur an.

Kalköfen mit beständigem Betriebe sind gewöhnlich Schachtöfen; man teilt sie ein in Öfen mit kleiner und Öfen mit grofser Flamme. Die Öfen mit kleiner Flamme sind solche, in denen Kalkstein und Brennstoff in abwechselnden Schichten in einen Brennraum ähnlich wie Fig. 53 (Rumford-Öfen in Schlesien) oder in einen flaschen- oder trichterförmigen Brennraum eingetragen werden (Flaschen- und Trichteröfen); unten finden sich Öffnungen zum Ziehen des fertigen Ätzkalks. Durch die unmittelbare Berührung mit dem Brennstoff kann der Kalk Asche aufnehmen und sich mit einer geschmolzenen Kruste „Schmelz", bedecken; auch rauchen diese Öfen stark, wenn nicht Koks angewandt werden. Die Schachtöfen mit grofser Flamme sind die verbreitetsten; in diesen wird in den Schacht nur Kalkstein gefüllt, während langflammiger Brennstoff in seitlichen Rostfeuerungen unten verbrannt wird, so dafs die Flamme durch den Schacht nach oben zieht. Fig. 53 zeigt einen solchen Schachtofen, auch Cylinderofen genannt, wie sie bei Rüdersdorff bei Berlin seit lange im Gebrauch sind. Der nach oben etwas verjüngte Schacht A ist innen mit Chamottesteinen D gemauert, und von der äufseren Bruchsteinmauer E durch einen mit Asche gefüllten Zwischenraum getrennt,

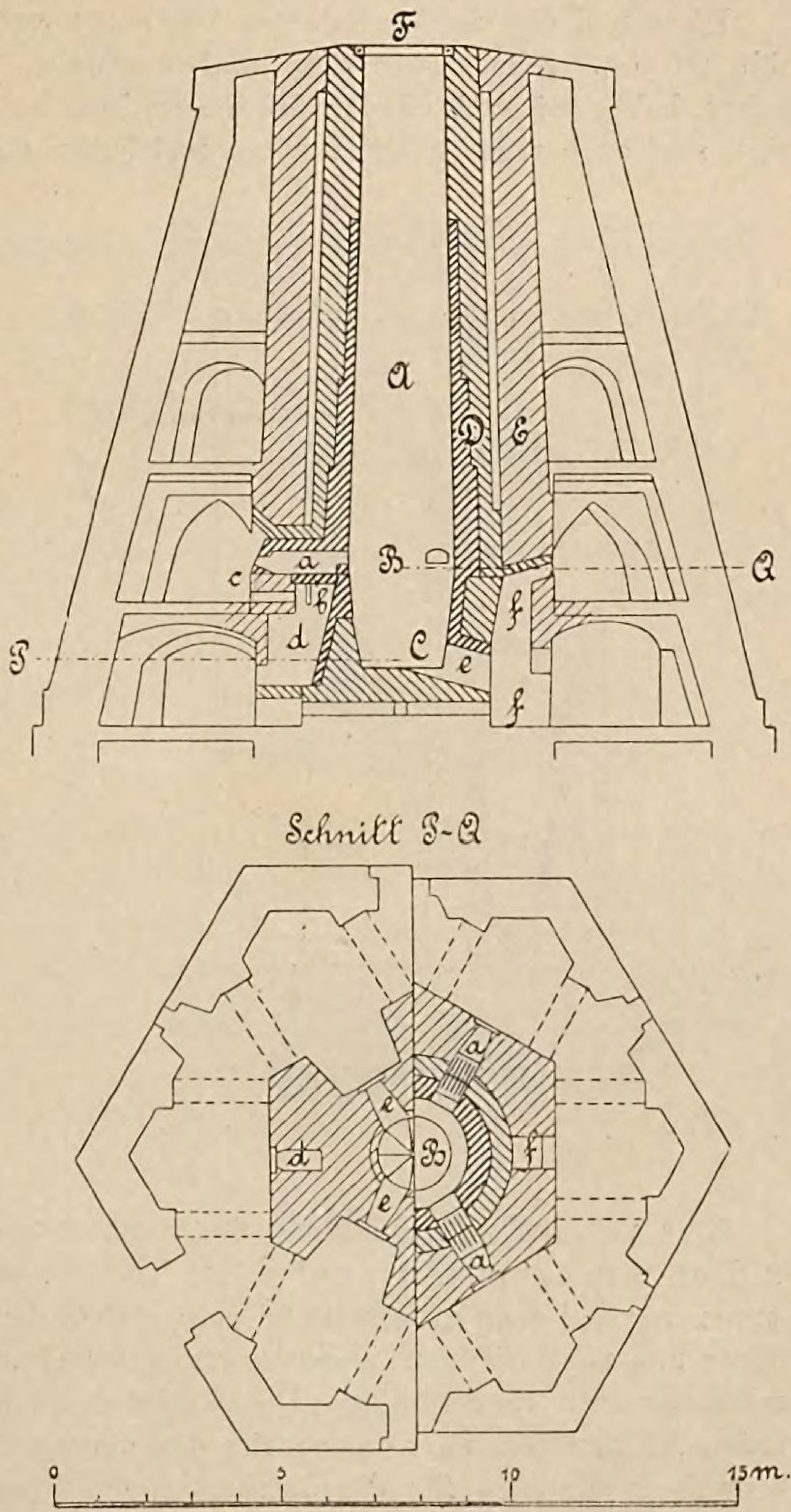


Fig. 53.

welcher die Wärme zusammenhält und der innern Schachtmauer Spielraum zur Ausdehnung läfst. In der Höhe des gröfsten Durchmessers bei B münden in den Schacht drei seitliche Feuerungen a, mit dem Rost b von Eisen- oder Thonstäben, der Feuerthür c und dem Aschenfall d. Unten bei C, wo der Schacht

wieder verjüngt ist, wird der gebrannte Kalk aus drei Öffnungen e alle 12 Stunden gezogen; oben durch F wird fortwährend Kalkstein nachgefüllt. Ein dreischüriger Ofen, wie der abgebildete, von 14 m Gesamt-Schachthöhe liefert alle 12 Stunden über 3 t Kalk; vier- und fünfschürige gröfsere mehr. Die den Ofen umgebenden Räume dienen zum Aufbewahren und Trocknen der Rohstoffe.

Diese und die meisten Kalköfen überhaupt werden mit Stein- oder Braunkohle geheizt. Schachtöfen mit Gasfeuerung, von Steinmann u. A. konstruiert, haben den Nachteil, dafs das Gas sogleich beim Eintritt senkrecht emporsteigt, sind auch teuer in der Anlage und haben sich noch nicht eingebürgert.

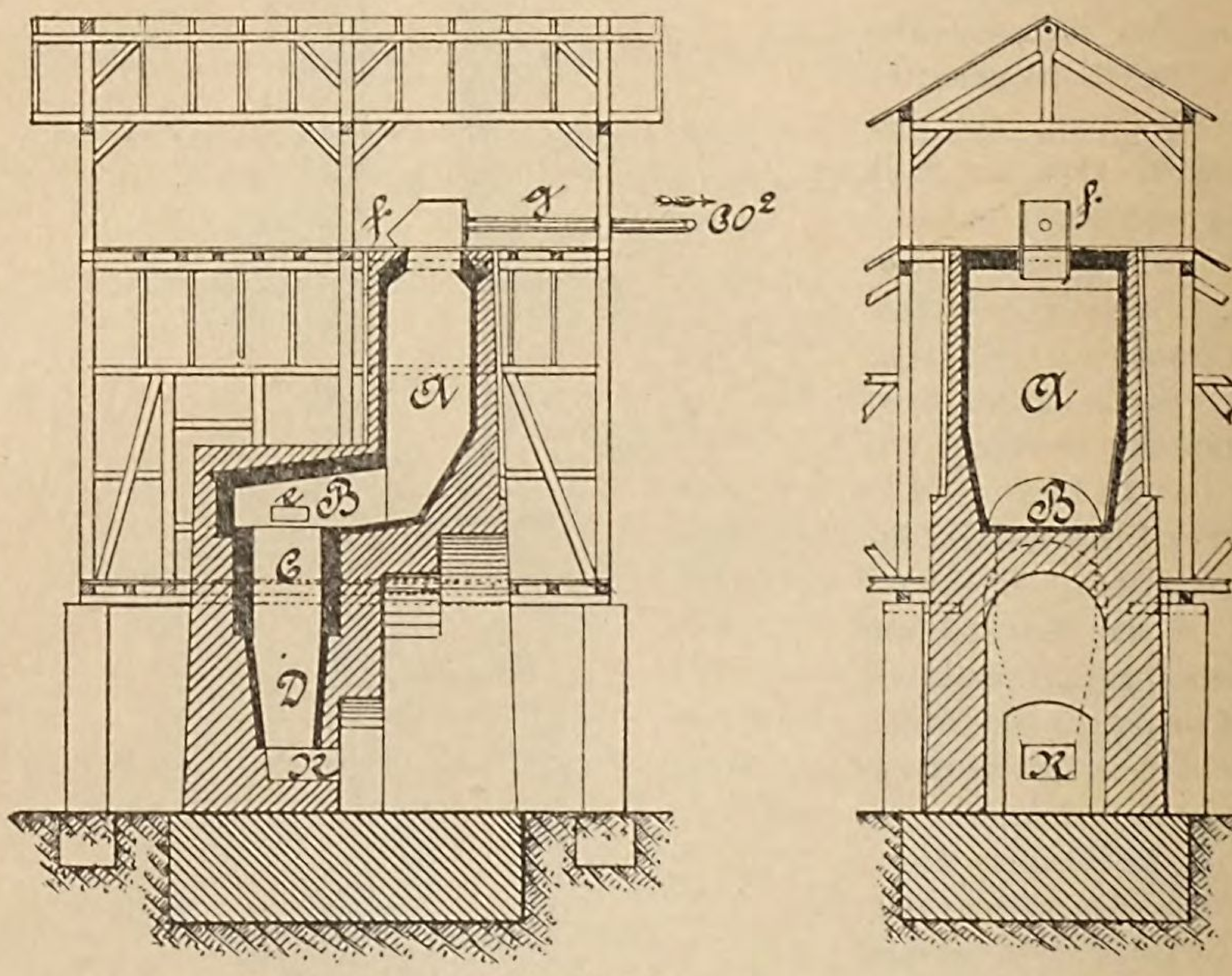


Fig. 54.

Eine vollständige Ausnützung des Brennwerts der Kohle ist möglich durch den Hoffmannschen Ringofen (s. Thonwaren); derselbe ist zum Kalkbrennen nur bei sehr grofsen Betrieben in Gebrauch, weil der Ofen einen sehr grofsen und regelmäfsigen Absatz voraussetzt; so z. B. auf den grofsen Kalkwerken Gogolin in Schlesien. Die Kalksteine müssen regelmäfsig eingesetzt werden mit senkrechten Kanälen für den einzuwerfenden Brennstoff und mit wagerechten Kanälen für die durchziehenden Feuergase; und der gebrannte Kalk darf nicht zu lange in der durchziehenden Luft stehen, weil er rasch CO_2 aufnimmt und zerfällt (s. Thonwaren). Gut bewährt hat sich auch der neue Etagenofen von Dietzsch, welcher die Wärme der Brennstoffe in ähnlicher Weise, wenn auch nicht so vollständig ausnutzt wie der Ringofen, d. h. auch die Wärme des abkühlenden Ätzkalkes nutzbar macht, ohne diesen zu lange im Luftzug zu lassen. Den Ofen von Dietzsch, einen knieförmigen Schacht-

ofen zeigt Fig. 54. Oben bei f wird der Kalkstein eingefüllt und in der oberen senkrechten Abteilung des Ofens A, dem Vorwärmeraum, durch die abziehenden Feuergase vorgewärmt, im horizontalen Teil B ruht der Kalk, bis er zum Brennen kommt. C ist der Glühraum, wo der Kalk durch den bei e eingetragenen festen Brennstoff erhitzt wird; durch Brechstangen wird von B aus in gewünschter Menge zugezogen. Im Kühlraum D kühlt sich der fertige Kalk durch die bei E eintretende Verbrennungsluft ab und wird bei E in beliebigen Zeitabschnitten gezogen. Der abgebildete Ofen ist für gleichzeitige Gewinnung der Kohlensäure eingerichtet, welche durch das Rohr g angesaugt wird.

Mörtel und Cement.

Mörtel heifsen die Bindemittel, welche zum Verkitten der Bausteine, auch zum Verputz dienen. Die nur in der Luft erhärtenden Mörtel heifsen Luftmörtel, die auch im Wasser erhärtenden Wasser- oder hydraulische Mörtel. Der gewöhnliche Luftmörtel ist ein mit Wasser zu einem dicken Brei angerührtes Gemenge von gelöschtem Fettkalk mit Sand; Wassermörtel sind Gemenge von Sand mit hydraulischen Kalken, d. i. thonhaltigen gebrannten Kalken, oder Cemente mit und ohne Sand- oder Kalkzusatz. Die Cemente sind durch Brennen von Kalk mit Silicaten erhaltene pulverige Stoffe, welche für sich allein, oder mit Kalk gemischt, mit Wasser erhärten und sowohl unter Wasser wie zu Luftbauten verwendet werden.

Luftmörtel. Fetter, durch „Einsumpfen“ vollständig gelöschter und von Alkalien befreiter, steifer Kalkbrei wird mit etwa 3 Vol. Sand, der nicht zu fein, event. geschlämmt sein und aus scharfen Körnern bestehen soll, mit so viel Wasser durch Hand oder Mörtelmaschinen zu einem dicken Brei innig gemischt, dafs derselbe eben als zusammenhängende Masse von der Kelle fällt; die zu verbindenden Steine werden mit Wasser benetzt, damit der Mörtel nicht zu rasch austrocknet. Das Erhärten erfolgt in zwei Stadien, a) „Abbinden“ oder „Anziehen“, d. h. Festwerden infolge Eintrocknens des Gemisches, und b) das eigentliche „Erhärten“, d. h. Steinhartwerden infolge von Kohlensäureaufnahme und gleichzeitiger Abgabe des Hydratwassers seitens des Kalkhydrats. Nur nach erfolgtem Abbinden wirkt die Kohlensäureaufnahme erhärtend und verkittend. Der Sand dient nur als Verdünnungsmittel, um der Kohlensäure den Zutritt zu erleichtern und um das Schwinden und die Bildung von Rissen zu verhindern, wozu reiner Kalkbrei neigt; zu feiner Sand erschwert das Erhärten, zu grober verlangt einen gröfseren Kalkzusatz.

Das Erhärten des Mörtels durch Kohlensäurebindung wird sowohl durch zu viel Wasser wie durch zu wenig erschwert; am lebhaftesten wird die CO_2 aufgenommen, wenn der Wassergehalt des Mörtels nach dem Abbinden auf 0,7—5% gesunken ist. Bewohnbar werden die Häuser

erst, wenn Mörtel und Verputz nur noch 1—1$^1/_2$ % Wasser enthalten. Man beschleunigt die Abgabe des mechanisch und des chemisch gebundenen (d. h. des vom Kalkhydrat durch CO_2-Aufnahme abgegebenen) Wassers durch Ventilation, Wärme und Kohlensäurezufuhr, durch „Trockenwohnen"; richtiger und ebenso erfolgreich durch Anzünden von Koksfeuer in Drahtkörben vor dem Beziehen der Räume.

Die vollständige Umwandlung des Kalks in Carbonat erfordert bei dickem Gemäuer oft Jahrhunderte; eine 300 Jahre alte Basteimauer Wiens z. B. reagierte im Innern noch alkalisch und enthielt nur 10,3 % Kohlensäure, statt der aus Kalk und Magnesia berechneten 23,7 %. Die Bildung von Silicaten ist für das Erhärten des Luftmörtels nicht wesentlich, denn statt Quarzsand giebt auch Kalksand, ebenso Feldspat-, Glimmer- etc.-Sand mit Fettkalk guten Mörtel; aber es können sich durch Einwirkung von Kalk auf Sand, oder mehr noch auf leicht zersetzbare Silicate kleine Mengen von Kalksilicaten bilden, die in alten, auch in antiken Mörteln oft gefunden sind. Die große Festigkeit altrömischer Mauerwerke rührt nicht her von besserem, dem heutigen überlegenem Mörtel, sondern von der vollständigeren Umwandlung in Kalkcarbonat und von dem teilweisen Übergang des amorphen Carbonats in krystallinisches, infolge des Alters.

Ein Gehalt des Mörtels oder der Bausteine an löslichen Salzen, namentlich Sulfaten wie SO_4Na_2, SO_4Mg, SO_4Ca, welche häufig durch das Brennen mit schwefelhaltiger Kohle in reichlicher Menge entstehen, verursacht Auswitterungen der Gemäuer, „Mauerfraß", „Mauersalpeter" genannt.

Wassermörtel und Cement. Der gewöhnliche Kalk-Sandmörtel ist unter Wasser nicht anwendbar, weil Wasser den Kalk löst. Für Wassermörtel dagegen sind geeignet geglühte Kalk-Thonerdesilicate, welche durch das Glühen aufgeschlossen, d. h. durch Säuren zersetzbar geworden sind. Solche Silicate haben die Eigenschaft, Wasser chemisch zu binden unter Erhärten. Das Erhärten des Wassermörtels hat also ganz andere Ursachen als das Erhärten des gewöhnlichen Luftmörtels. Man nennt solche Doppelsilicate, welche zur Herstellung von Wassermörteln dienen, Cemente, und teilt die Cemente ein in

a) Cemente, welche nur wenig Kalk enthalten, daher zum Mörtel des Zusatzes von Kalk bedürfen — Puzzolane;

b) Cemente, welche überschüssigen, freien Ätzkalk enthalten und schwach gebrannt sind — hydraulische Kalke und Romancement;

c) Cemente, welche kalkreich sind, durch stärkeres Brennen gesintert sind und allen oder fast allen Kalk in chemischer Verbindung enthalten — Portlandcement (vgl. S. 184).

Portlandcement ist seit Mitte dieses Jahrhunderts bei weitem der wichtigste Cement geworden. Schon den alten Römern waren Cemente

(caementum) bekannt, in den natürlichen Puzzolanen, welche sie, mit gelöschten Kalk gemischt, zu Wasserbauten verwendeten; noch in der Neuzeit, bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts, bezog man diese Cemente meist aus Italien. 1756 erbaute Smeaton in England den berühmten Eddystone-Leuchtturm mit einem im Inland gebrannten hydraulischen Kalk, als dessen wesentlichen Bestandteil er einen Gehalt an Thon erkannte; dadurch war die erste wissenschaftliche Grundlage zur Herstellung der Cemente geschaffen. 1796 nahm Parker in England ein Patent auf Herstellung eines hydraulischen Kalks durch Brennen der thonhaltigen Kalksteinnieren, welche im „Londonclay", dem Thon an der Themse, am Kanal und auf der Insel Cheppey, eingesprengt sind, und nannte das Produkt Romancement; endlich stellte Aspdin 1824 zuerst in England den Portlandcement her, durch Brennen von künstlichen Mischungen von Kalkstein und Thon bis zur Sinterung; der Name stammt von der grünlichgrauen Färbung des Portlandcements, welche der Färbung des in England als Baustein bekannten Portlandsteins ähnlich ist. Die heute so ausgedehnte Portlandcement-Fabrikation wurde unmittelbar darauf von Vicat in Frankreich und erst 1852 von Bleibtreu in Deutschland eingeführt.

A. Puzzolan-Cemente.

Die Puzzolane im engeren Sinne sind lockere vulkanische Tuffe durch Zertrümmerung von Laven entstanden, leicht zerreiblich oder erdig die sich bei Puzzuoli bei Neapel und sonst in Italien, auch in den Ardennen etc. finden. Ihnen sind sehr ähnlich der Duck- oder Tuffstein, ein leicht zerreibliches Trachytgestein, gepulvert Trafs genannt, welches sich im Nette- und Brohlthal bei Andernach a. Rh. und in der Eifel, ferner bei Nördlingen in Bayern findet; auch dieses Gestein war schon den Römern als Cement bekannt, und wird seit dem 17. Jahrhundert wieder massenweis benutzt, namentlich in Holland und Belgien; die Produktion im Nettethal beträgt jetzt jährlich 70000 t. Ein natürlicher Cement ist endlich die Santorinerde von der griechischen Insel Santorin und andern Inseln stammend, in der dortigen Gegend viel benutzt; auch Bimstein. Diese Stoffe verdanken ihre Eigenschaften als Cement dem Umstande, dafs sie gröfstenteils aus, durch Salzsäure zerlegbaren, Silicaten bestehen; ihre Zusammensetzung ist z. B.:

Durch HCl zersetzt	Puzzulane aus Italien	Trafs aus dem Brohlthal
SiO_2	19,5	11,5
Al_2O_3	9,7	17,7
Fe_2O_3	6,3	11,8
CaO	8,0	3,1
MgO	0,9	2,2
$K_2O + Na_2O$	2,6	2,7

durch HCl nicht zersetzt	Puzzolane aus Italien	Trafs aus dem Brohlthal
SiO_2	32,7	37,4
Al_2O_3	8,1	1,3
Fe_2O_3	—	0,6
CaO	1,2	2,3
MgO + Alkali	—	1,5
Glühverlust	10,2	7,7
	Sa. 99,2	99,8

Die mit diesen „Cementen“ hergestellten Wassermörtel bestehen z. B. aus 3 Vol. Puzzolanerde + 2 Vol. Kalkpulver; ein Trafsmörtel aus 2 Vol. Trafs + 1 Vol. Fettkalkteig mit und ohne Sand; zu den Hafenbauten in Fiume wurde verwendet Santorinmörtel, aus 11 Santorinerde, 4 Kalk und 1 Sand bestehend. Diese Mörtel erlangen unter Wasser eine aufserordentliche Festigkeit, sind aber empfindlicher gegen Frost als Portlandcement, und haben wegen des beschränkten Vorkommens der natürlichen Cemente nur örtliche Bedeutung.

Künstliche Puzzolane nennt man ähnlich zusammengesetzte, künstliche Silicate, die ganz oder teilweise durch Säure aufschliefsbar sind, wie Hochofenschlacke, Ziegelmehl, auch Braun- und Steinkohlenasche, Wasserglas etc. Die Hochofenschlacke, wesentlich ein Kalk-Thonerde-Silicat, steht, namentlich wenn sie viel Kalk enthält (bis 50 %), den natürlichen Puzzolanen kaum nach; sie mufs jedoch durch Einfliefsenlassen aus feurig-flüssigem Zustande in kaltes Wasser plötzlich abgeschreckt sein; langsam abgekühlt hat sie keine hydraulische Eigenschaften. Die am Hochofen mit kaltem Wasser granulierte Schlacke, „Schlackensand“ wird in den Schlackencementfabriken (10 in Deutschland, Prod. 600000 t) gemahlen, mit etwa $^1/_3$ Kalkhydrat und 5—10 % künstlichen oder natürlichen Puzzolanen vermischt. Im Seewasser treibt Schlackencement; auch bindet er sehr langsam ab. Sehr beliebt sind die Schlackenziegel, die aus 4—7 Teilen Schlackensand und 1 Theil Kalkhydrat mit etwas Wasser geprefst und zum Erhärten im Freien aufbewahrt werden; sie dienen als Bausteine.

B. Romancemente und hydraulische Kalke.

Mit Romancement bezeichnet man jetzt solche Cemente, welche weder Puzzolan- noch Portlandcemente sind. Durch Glühen von thonigem, in der Regel natürlichem Kalkstein oder Mergel erhalten, sind sie sehr kalkreich und bedürfen zur Mörtelbereitung eines Zusatzes von Kalkhydrat nicht; charakteristisch ist für sie, dafs sie unterhalb der Sinterungsgrenze gebrannt sind, doch so, dafs die Kohlensäure möglichst vollständig ausgetrieben ist und die Silicate aufgeschlossen sind, aber der Kalk zum Teil noch im freien Zustande in dem Glühprodukt

enthalten ist. Als Rohstoff dienten Parker die englischen Kalksteinnieren (S. 181) mit etwa 67 % CO_3Ca, 21 % kieselsaurer Thonerde, 6 % Eisenoxyden, wenig MgO, MnO und Alkali; ganz ähnlich zusammengesetzte Kalksteinnieren fand man dann auch an der französischen Küste bei Boulogne und auf Rügen; neuerdings dienen auch ausgedehnt bayrische, Tiroler und andere Mergel dazu, in der Regel natürliche thonige Kalke. Wenn der gebrannte thonige Kalk in Stücken sich noch mit Wasser löscht, d. h. stark erhitzt und dabei zu Pulver zerfällt, so nennt man ihn wohl „hydraulischen Kalk" im engeren Sinne; wenn er sich nicht mehr löscht, aber gepulvert mit wenig Wasser angerührt, nach einiger Zeit unter schwächerer Wärmeentwickelung erhärtet, Romancement; letzterer kommt stets als Pulver in den Handel. Zusammensetzung von Romancementen aus bayrischen Mergeln:

		I.	II.
in HCl löslich	CaO	46,1	50,4
	MgO	0,9	1,2
	Al_2O_3	7,1	4,7
	Fe_2O_3	5,0	8,6
	CO_2	1,4	4,6
	P_2O_5	—	0,5
	SO_3	2,0	1,1
	Alkali	0,8	1,2
	SiO_2 (gesamte, gröfstenteils löslich)	34,1	25,3
in Salzsäure unlöslich	Al_2O_3	0,4	0,7
	Fe_2O_3	0,6	—
	Wasser	1,5	1,4
		99,9	99,7

Die Eigenschaften der Romancemente hängen ab sowohl von der Zusammensetzung wie vom Brennen. Mergel mit 20—26 % Thon sind am besten, die daraus gebrannten Cemente werden, mit Wasser angerührt, unter deutlicher Erwärmung nach wenigen Minuten fest und nach Monaten steinhart; Cemente mit erheblich mehr Thon bedürfen eines Zusatzes von Kalk, solche mit erheblich weniger Thon sind nur für Luftmörtel geeignet. Der „Thon" soll möglichst aus Silicaten bestehen und nicht zu viel körnigen Sand enthalten.

Das Brennen geschieht ähnlich wie beim Kalk, in kontinuierlichen Schachtöfen mit kurzer Flamme; ein gleichmäfsiger Brand erfordert grofse Sorgfalt. Die Temperatur ist verschieden, je nach der chemischen Zusammensetzung; im allgemeinen nimmt die Brenntemperatur mit steigendem Silicatgehalt ab (vgl. Portlandcement). Die Farbe des Romancements ist hellgelb bis braunrot, das spez. Gewicht beträgt 2,5—3,0. Beim Lagern zieht er infolge des Gehalts an freiem Ätzkalk rasch Kohlen-

säure an und verdirbt. Als Wassermörtel wird er unvermischt angewendet, für Mauerwerk in feuchter Erde mit $^2/_3$ Sand, für Luftbauten mit 3 Sand, für Putz mit 6 Sand vermengt. Die Festigkeit der hydraulischen Kalke und des Romancementmörtels ist eine geringere als diejenige des Portlandcementmörtels, und bei der Verschiedenheit der Romancemente eine sehr schwankende, doch werden sie in großen Mengen verwendet, weil ihre Herstellung sehr einfach und ihr Preis niedrig ist. Der österreichische Architektenverein hat kürzlich Bestimmungen über einheitliche Lieferung von Romancementen erlassen.

C. Portlandcement.

Portlandcement ist ein scharf charakterisiertes Erzeugnis der chemischen Industrie, dessen chemische Zusammensetzung innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken kann; er ist nach der Definition des Vereins deutscher Portlandcement-Fabrikanten „ein Produkt entstanden durch Brennen einer innigen Mischung von kalk- und thonhaltigen Materialien als wesentlichsten Bestandteilen, bis zur Sinterung, und darauf folgender Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit.“ Vom Romancement unterscheidet er sich durch etwas höheren Gehalt an Kalk, der aber vollständig oder fast vollständig chemisch gebunden ist, durch seine Herstellung aus künstlichen Mischungen (doch giebt es auch „natürliche“ Portlandcemente), durch feines Pulvern der Gemengteile, durch das Brennen bis zur Sinterung, durch die äußerst feine Zerkleinerung nach dem Brennen und durch die gleichartige Beschaffenheit verschiedener Fabrikate, so daß der Baumeister mit bestimmten untereren Festigkeitsgrenzen rechnen kann.

Bis zur Mitte dieses Jahrhunderts besaß England die Alleinherrschaft in Portlandcement; 1852 stellte Bleibtreu in Stettin aus dortigem Septarienthon und Wolliner Kreide den ersten deutschen Portlandcement her, welcher heute, durch die Vereinigung deutscher Portlandcement-Fabrikanten, wozu 1891 78 Fabriken gehörten, mächtig gefördert, dem englischen ebenbürtig ist. Deutschlands Produktion an Portlandcement betrug 1890 9 Mill. Faß à 180 kg = 1620000 t; davon wurden über 300000 t ausgeführt, viel nach Nord-Amerika. England führte 1888 611000 t aus. Wert 1 t = 45 Mk.

Als Rohstoffe dienen: Kalke, thonhaltige, zertrümmerte, tuffige Süßwasserkalke, seltener die schwerer zu zerkleinernden harten Kalksteine, an Magnesia arm; Thone, kieselsäurereiche; die kieselsäurearmen Kaoline (mit 54 % SiO_2 auf 46 Al_2O_3, wasserfrei) sind nicht geeignet, am besten ist eine Zusammensetzung von 60—70 % SiO_2, 15—25 % Al_2O_3, 5—12 % Fe_2O_3, 2—4 % CaO und MgO, 2—4 % Alkali etc.; beigemengter grober Sand (Quarzkörner) oder andere eingelagerte Steine

sind durch Schlämmen zu entfernen; zu viel Thonerde machte das Gemisch zu strengflüssig; Eisen, Magnesia und die Alkalien erhöhen die Schmelzbarkeit. Wenn die Alkalien ganz fehlen, setzt man etwas Soda hinzu.

Das Zerkleinern und Mischen geschieht jetzt in der Regel nach dem „Trocken“-, seltener nach dem „Nafsverfahren“; nach dem letzteren wird die Mischung inniger, nach dem Trockenverfahren ist sie leichter im richtigen Verhältnis zusammenzusetzen. Die grofse Fabrik Germania in Lehrte-Misburg, welche mit 7 Ringöfen 700000 Fafs Cement jährlich herstellen kann, arbeitet nach dem Trockenverfahren. Die an Ort und Stelle gegrabenen Rohstoffe werden auf Darren — grofsen aus Eisenplatten mit Sandverschlufs hergestellten Böden, welche unten durch den Abdampf der Maschinen geheizt werden — getrocknet, dann in Brechwerken und Steinmahlgängen zerkleinert, gesiebt, im gewünschten Verhältnis gemischt und nach Zusatz von etwa 10 % Wasser durch kräftige Stempel zu Ziegelform geprefst. Der Zusatz von (möglichst wenig) Wasser ermöglicht das Formen; der geformte Stein mit dem geringen Wassergehalt kann unmittelbar in den Ofen gesetzt werden. Dyckerhoff in Amoeneburg bei Biebrich a/Rh., welcher ½ Mill. Fässer mit 800 Arbeitern und 25000 t Kohlen in 5 Ringöfen herstellt, arbeitet nach dem gemischten Verfahren. Das zunächst roh hergestellte Gemisch eines mergeligen Kalksteines und verschiedener Thonmergel wird durch nafs laufende Kollergänge, dann in ebenfalls nafs laufenden Mahlgängen zerkleinert und der Schlamm in Bassins geführt, wo er sich absetzt. Ein gleiches Gemenge wird in (etwas abgeänderten) Bockschen Kanalöfen (s. S. 239) getrocknet, auf horizontalen Mahlgängen trocken gemahlen; von dem trocknen Mehl wird dem nassen Schlamm soviel zugemischt, dafs eine eben knetbare möglichst wasserarme Mischung entsteht. Das Mischen geschieht in Thonknetmaschinen; in diesen werden event. noch kleine Zusätze zur Herstellung der genau richtigen Mischung gegeben, auf Grundlage regelmäfsiger Analysen. Die innig geknetete Masse wird zu Ziegel geprefst und geschnitten; dieselben müssen getrocknet werden, was im Sommer an der Luft, im Winter und bei Regen auf den Ringöfen (Cohrs System) geschieht.

Das Brennen geschieht in Schachtöfen, in Dietzschschen Etagenöfen, meist jedoch in Ringöfen, deren Betrieb ganz derselbe ist wie jener beim Brennen von Ziegeln (s. S. 234). Zur Erzielung eines gleichmäfsigen Brandes mufs die Masse in regelmäfsige Ziegel geformt sein, mit denen der Ofen gleichmäfsig ausgesetzt wird; jeden Tag rückt das Feuer eine Abteilung weiter. Der Brennstoff darf nicht viel Asche enthalten. Die Temperatur wird ganz langsam gesteigert, schliefslich bis zur Gelbglut bezw. Weifsglut, bis die Masse sintert; bei höherem Kalkgehalt oder geringerem Alkaligehalt ist eine höhere Brenntemperatur erforderlich. Bei Dunkelrotglut färbt sich das lockere Pulver gelblichgrau und enthält bereits aufgeschlossene Silicate; beim Sintern ist die Farbe graugrün, von Eisenoxydulsilicat; bei zu hoher Temperatur wird die Masse blaugrün und schwärzlich, schmilzt zu einem obsidianartigen Glase und ist dann totgebrannt und unbrauchbar, sie bindet kein Wasser mehr. Von schwach gebranntem Cement, welcher braun aussieht, wird Wasser zu schnell und unter Erwärmung gebunden, wie vom Romancement. Die Steine schwinden sehr stark beim Sintern; sie sollen bei der Abkühlung im Ofen nicht zerfallen, wie das

bei zu hohem Thonerdegehalt und zu langem Verweilen in der durchziehenden Ofenluft vorkommt, sondern „stehen", weshalb man sie (wie Ätzkalk) durch Öffnen der Kammern rasch abkühlt und einen Teil ihrer Wärme verloren giebt.

Die sehr harten Cementklinker werden in Brechmaschinen und dann in Mahlgängen oder Kugelmühlen zu feinstem Mehl zerkleinert, gesiebt und in Holzfässer, à 180 kg brutto, oder auch in billigere Säcke verpackt. Durch Lagern (der Winterfabrikate bis zum Frühjahr) verändert sich guter Portlandcement — im Gegensatz zu Romancement — nur wenig, er wird in der Regel langsamer bindend und besser.

Zusammensetzung von Portland-Cementen:

	englische C.		C. von Dyckerhoff	C. von Heyn
CaO	54,4	57,3	62,0	58,2
MgO	0,9	0,6	1,1	2,4
SiO_2	23,7	22,7	22,6	21,1
Al_2O_3	7,7	7,7	6,5	11,3
Fe_2O_3	5,5	3,7	2,8	3,4
Alkali	2,8	0,6	2,3	0,7
SO_3	1,1	1,0	1,2	0,3
CO_2	2,8	3,5	1,5	0,8
Unlösliches	—	0,5	—	0,5
Wasser	1,0	1,9	—	0,5
	99,9	99,5	100,0	99,2

Etwas Kohlensäure ist noch vom Kalk zurückgeblieben und ist unwesentlich; Alkalien und Magnesia, auch Gips etc. wirken als Flufsmittel, mehr Magnesia oder Gips sind schädlich; Wasser findet sich nur im gelagerten Cement. Chemische Formeln für den Portlandcement aufzustellen hat keinen Wert; doch pflegt das Verhältnis zwischen Kalk und den Säurebestandteilen (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3) zwischen 1,8—2,0 : 1 zu liegen.

E i g e n s c h a f t e n u n d P r ü f u n g. Portlandcement ist ein feines grünlich graues Pulver von 3,05—3,2 spez. Gew., welches, mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt, in wenigen Stunden unter kaum fühlbarer Erwärmung „abbindet" oder „anzieht", fest wird und Zusammenhang gewinnt, und nach Wochen und Monaten zu Stein erhärtet, ohne zu t r e i b e n, d. h. ohne sein Volum zu ändern und Risse zu bekommen.

Man unterscheidet schnell und langsam bindenden Cement; ersterer soll in weniger als 2 Stunden abbinden, letzterer langsamer. Die Wassermengen, welche aufgenommen werden, schwanken zwischen 12 und 20%. Aufser Wasser wird auch von frei gewordenem Kalk oberflächlich Kohlensäure aufgenommen, in der Luft rascher als im Wasser; diese trägt zur weiteren Erhärtung bei und bewirkt, dafs Cement an der Luft rascher erhärtet als unter Wasser. Diese Kruste von kohlensaurem Kalk scheint zu der Unlöslichkeit des erhärteten Cements in Wasser beizutragen, an

welches er nur Alkali, etwas Kalk und Spuren Kieselsäure abgiebt, während er gepulvert reichlich durch Wasser zersetzt und teilweise gelöst wird.

Das Treiben schlechter Cemente kann eintreten infolge von schlechtem Mischen der Gemengteile, von ungleichem Brande, von zu grobem, ungleichem Korn, von zu schnellem Abbinden, von Gehalt an freiem oder zu viel Kalk oder an Gips, auch von mehr als 3 % Magnesia; letztere mindert die normale Festigkeit vom 6. Monate an erheblich herab. Vor dem Erhärten, am ersten Tage, darf der Cement nicht austrocknen; später schadet Trockenheit nicht mehr. Frost wirkt nicht schädlich. Anmachen mit Meerwasser verschlechtert den Cement erheblich, wahrscheinlich infolge des Magnesiumgehaltes; doch stehen auch Cementbauten im Meerwasser tadellos, weil die Oberfläche des erhärteten Cementes das Eindringen des Wassers verhindert.

Nach den Vereinbarungen des Vereins deutscher Portlandcement-Fabrikanten, die auch für die Behörden mafsgebend sind, erstreckt sich die Prüfung auf 1. Verpackung und Gewicht; 2. Bindezeit: Man rührt das Pulver mit 27—30 % Wasser zu einem steifen Brei an, bringt ihn auf eine Glasplatte, auf der er nicht auslaufen darf, und prüft, wann der Kuchen dem Drucke des Finger-

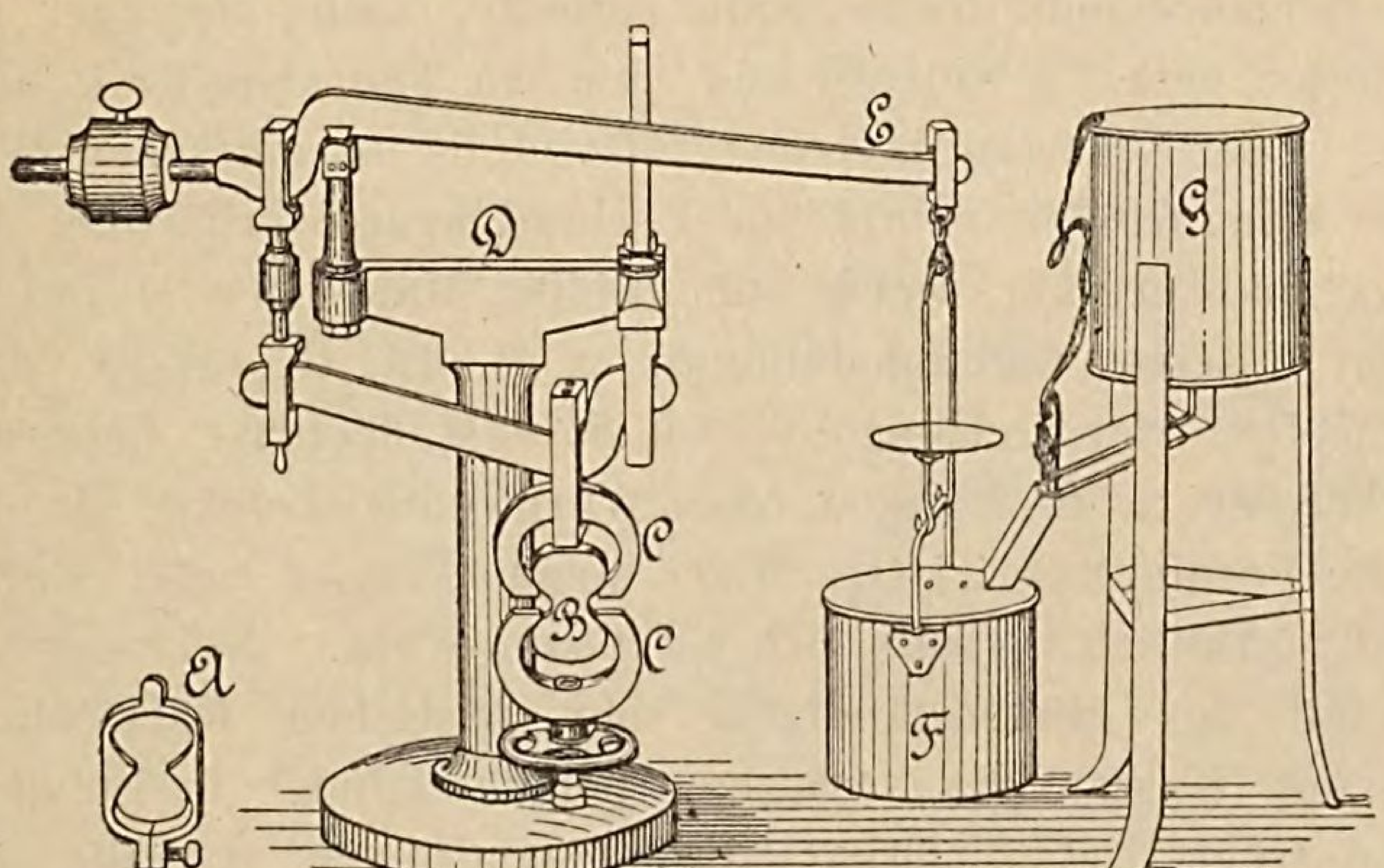


Fig. 55.

nagels widersteht, genauer mittels einer Normalnadel; langsam bindender Cement soll sich dabei nicht wesentlich erwärmen; 3. Volumbeständigkeit: Der feste Kuchen darf, 24 Stunden an der Luft, dann 27 Tage lang unter Wasser gelegt, keine Verkrümmungen oder Kantenrisse zeigen. 4. Feinheit der Mahlung: Das Pulver soll auf einem Sieb von 900 Maschen auf 1 □cm höchstens 10 % zurücklassen. 5. Zugfestigkeit: Ein Gemisch von 1 Teil Cement und 3 Teilen Normal-Quarzsand wird mit $^1/_{10}$ Wasser angerührt, der Brei in eine Metallform A Fig. 55 eingedrückt und dann 24 Stunden an die Luft und 27 Tage unter Wasser gelegt. Die Probestücke B, welche eine Einschnürung

von 5 □cm Querschnitt besitzen, werden in die Zangen CC des Zugfestigkeitsprüfers D geklemmt, eines Doppelhebers, dessen Arm E mit Schrotkörnern (aus G nach F auslaufend) belastet wird, bis das Probestück reifst. Die Festigkeit dieses Cement-Sandmörtels soll auf 1 □cm mindestens 16 kg betragen. Gleiche Versuche werden auch mit 1 Teil Cement und $^1/_5$ Wasser, ohne Sand, angestellt. 6. Die Druckfestigkeit mit einem andern Apparat bestimmt, soll das 10fache der Zugfestigkeit betragen; diese Prüfung ist die wichtigste.

Ursachen des Erhärtens. Nach Fuchs (1832) und Feichtinger ist in den hydraulischen Kalken überhaupt der Thon durch Glühen mit Kalk aufgeschlossen, der Kalk aber noch gröfstenteils als freies Calciumoxyd darin enthalten; mit Wasser bildet sich Kalkhydrat und dieses verbindet sich chemisch mit Kieselsäure; das Silicat nimmt weiteres Wasser auf und erhärtet. Auch amorphe Kieselsäure und Kalk allein erhärten mit Wasser, dagegen nicht Kalk mit Quarzsand oder unaufgeschlossenen Silicaten. Nach Vicat u. a. entstehen durch das Glühen Doppelsilicate des Kalks, der Thonerde und des Eisenoxyds, welche mit Wasser zusammengebracht, dieses einfach binden.

A. Winkler und W. Michaelis fanden, dafs zwar der nicht gesinterte Romancement freien Kalk enthalte, nicht aber der Portlandcement; dieser enthalte Silicate und daneben Thonerde-Kalk und Eisenoxyd-Kalk. Das Erhärten bestehe gröfstenteils in einfacher Wasseraufnahme der beim Glühen gebildeten Verbindungen; erhärteter Portlandcement, nochmals geglüht, werde zum zweiten Male eben so fest wie zum ersten Male. Reines Calciumaluminat, z. B. $2Al_2O_3$, 3CaO, durch Zusammenschmelzen der Gemengteile im Sauerstoffgebläse hergestellt, erhärte mit Wasser in zwei Tagen ohne Wärmeentwickelung wie der beste Cement; die Verbindung Al_2O_3, 3CaO nehme Wasser unter starkem Erwärmen auf. Ähnlich verhalte sich Eisenoxyd-Kalk. Nebenher entstehen durch Zerfall der glühbeständigen sehr basischen Kalk-Silicate und Aluminate mit Wasser die wasserbeständigen minder basischen Verbindungen und freier Kalk. Erhärteter Portlandcement enthalte wesentlich 5CaO, $3SiO_2$, $5H_2O$, ferner 3CaO, Al_2O_3, $3H_2O$ und $Ca(OH)_2$; letzterer binde dann noch Kohlensäure. — Nach Lieven u. a. sind aber die mit Wasser erhärteten Kalkaluminate in Wasser nicht beständig, sie werden dadurch langsam zerlegt und verbröckeln.

Nach F. Knapp (1875) existiert keine die hydraulischen Eigenschaften des Cements repräsentierende chemische Formel; es sind bedeutende Eingriffe in seine chemische Zusammensetzung möglich. Die Thonerde kann ganz durch Eisenoxyd ersetzt werden, und mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon, welches $^3/_4$ des Kalks in Carbonat überführt, erhärtet Cement besser als mit Wasser. Die chemische Bindung von Wasser kann ganz verschiedene mechanische Effekte haben; ge-

brannter Gips erhärtet mit Wasser, Kalk löscht sich damit unter gewöhnlichen Umständen zu Pulver, vom entweichenden Wasserdampf zersprengt, in einem geschlossenen Metallrohr dagegen erhärtet er ebenfalls. Auch beim Cement spielt mechanisches Verhalten eine wichtigere Rolle als die chemische Zusammensetzung; seine Vortrefflichkeit beruht in erster Linie auf Langsamkeit der Wasseraufnahme, wozu namentlich feines und gleichmäfsiges Korn erforderlich ist; grobes Korn erhärtet nach Monaten nicht. Welche chemischen Verbindungen im Cement enthalten sind und welche Hydrate entstehen, steht bis jetzt nicht fest.

Neuere Forscher (Erdmenger, Frühling) gehen so weit, die Existenz bestimmter chemischer Verbindungen im Portlandcement überhaupt zu leugnen, er wirke nur als „verdichtetes" Kalkhydrat, welches sich infolge der Beimengungen von Thonerde, Kieselsäure etc. ohne Volumveränderung mit Wasser verbinde. Indessen ist die Thatsache, dafs dieser Kalk vom Wasser so wenig gelöst wird, wohl nicht anders als durch seine chemische Bindung zu erklären. Nach Kawalewski spielt auch Kohlensäure beim Erhärten eine wichtige Rolle; in verschlossenen Flaschen erhärtet Cementbrei unvollkommen.

Anwendung des Cements. Cement wird für Luft- und Wasserbauten, in der Regel mit Quarzsand vermischt, als Mörtel verwendet; für Luftmörtel mit 3—4 Teilen, für Wasserbauten mit höchstens 2 Teilen, für Seebauten mit 1 Teil; wo rasches Erhärten nötig ist, bei rasch fliefsendem Wasser, Quellen etc., als reiner Cement. Reiner Cement erlangt die gröfste Festigkeit; ein Cementmörtel mit 1 Vol. Sand hatte nach Jahresfrist 75 % derselben, mit 2 Vol. Sand 50 %, mit 3 Vol. 33 %, mit 6 Vol. 14 % der Festigkeit erlangt. Zu Luftbauten dienen auch Cementkalkmörtel, z. B. aus 1 Cement, $^1/_2$ Kalk und 6 Sand bestehend.

Beton ist ein Gemenge von Cementmörtel mit Kies oder zerschlagenen Steinen; er wird als Stampf- oder Gufsbeton in ausgedehntester Weise benutzt zur Herstellung von Fundierungen bei Wasserbauten, zu wasserdichten Bassins, Silos, Gärbottichen, zu Kanälen und Röhren, zu Trottoirs, ja für ganze Gebäude, welche durch Stampfen der Masse in Formen, ohne Fugen aufgebaut werden. Für Seebauten formt man z. B. Betonblöcke aus 2 Cement, 3 Sand und 5 Kies oder Steinbrocken. Cementmischungen dienen ferner für den Kunststeingufs zur Herstellung von Säulen, Grabsteinen, Vasen, Statuen, Ornamenten etc. Die Kunststeine werden oft gefärbt, schwarz mit Braunstein, rot mit Eisenrot, gelb und braun mit Ocker, blau und grün mit Ultramarin.

Cement haftet fest auf Eisen und das Eisen hält sich in Cement gebettet tadellos (nicht Zink). Man umkleidet eiserne Röhren und Dampfkessel da, wo sie an feuchtes Gemäuer grenzen, mit Cement, um sie gegen Rost zu schützen. Um ein Geflecht von Eisenstäben oder Drahtnetz

formt man dünne aber sehr haltbare Cementgewölbe, „Monierbauten“, die zu feuersicheren Decken, zu Brücken, Röhren jetzt ausgedehnte Verwendung finden.

Zuweilen neigen Cementbauten zum Rissigwerden und Abbröckeln des Cementmörtels, z. B. bei den etwa 30 Jahre alten Bauten am Stephansdom in Wien. Einige meinen, weil dazu reiner Cement ohne Sand verwendet sei, der nach Jahren zu Schwindrissen neige; andere halten dies für irrig und glauben, jener (englische) Cement habe Schwachbrand enthalten.

Magnesiacement. Gebrannte reine Magnesia sowie gebrannter Dolomit können, wenn sie bei niedriger Temperatur gebrannt und locker sind, mit Wasser erhärten. Einen sicher und vorzüglich erhärtenden Magnesiacement erhält man (Sorel), wenn man gebrannte Magnesia mit einer konzentrierten Lösung von Chlormagnesium mischt; es entsteht nach kurzer Zeit unter bedeutender Wärmeentwickelung steinhartes Magnesiumoxychlorid, welches zwar nicht wetterbeständig, aber als Kitt für Metall, Glas etc. geeignet ist. Man hat u. a. Schleif- und Schmirgelsteine damit geformt, aber doch die Erfahrung gemacht, dafs das Wasser den Stein allmählich zerbröckelt, Chlormagnesium daraus lösend.

Gips.

Zu den Mörteln gehört auch der gebrannte Gips, der, mit Wasser angerührt, rasch erhärtet, aber unter Wasser nicht beständig ist, da er gelöst wird; auch ist die Härte gering. Beim Erhärten findet eine geringe Volumzunahme statt, wodurch er vorzüglich zum scharfen Abformen von Figuren, Reliefs etc. geeignet ist.

Der Gips, $SO_4Ca + 2H_2O$, findet sich, monoklin krystallisiert, reichlich in der Natur als Marienglas, Gipsspat, Fasergips, körniger Gips (Alabaster) und dichter Gipsstein. Er wird zum Teil als solcher verwendet, z. B. gemahlen als Dünger; als Alabaster zu Vasen und Schmuckgeräten. — Der wasserfreie schwefelsaure Kalk, Anhydrit, ist von keiner technischen Bedeutung.

Der Gips verliert den gröfsten Teil seiner 21% Krystallwasser bei 120^0, den Rest erst bei höherer Temperatur. Ist alles Wasser ausgetrieben, so ist der Gips „tot“ gebrannt, d. h. er vermag Wasser nur sehr langsam wieder aufzunehmen, und um so langsamer, je stärker er erhitzt war; um rasch zu erhärten, mufs der Gips noch $3-5\%$ Wasser enthalten. Die Gips-Brennöfen sind Schachtöfen, die von unten durch möglichst verteilte, nicht zu heifse Feuergase erhitzt werden; die Stichflamme soll den Gips nicht treffen, noch weniger darf Gips mit Kohle in direkte Berührung kommen, weil dadurch Schwefelcalium entstehen kann. Besser geeignet sind zum Brennen von aufsen geheizte Muffel-

öfen oder eiserne Cylinder. Nach dem Brennen wird die weiche Masse gemahlen.

Der gebrannte Gips wird in grofsen Massen verwandt zum Abformen von Statuen, Reliefs, Münzen etc., auch für Galvanoplastik. Neuerdings wird für Statuen viel die mehr durchscheinende, etwas gelbliche wärmere Elfenbeinmasse angewendet, d. i. Gips, der nach dem Erhärten mit Stearinsäure oder Paraffin, geschmolzen oder in Petroleumspiritus gelöst, getränkt wird. Dadurch verliert der Gips auch seine Porosität und wird weniger leicht schmutzig. Damit er sich waschen läfst, überzieht man ihn noch mit Barytwasser oder mit einer dialysierten Kieselsäurelösung, wodurch oberflächlich Bariumsulfat bezw. geronnene Kieselsäure entsteht.

Der Architekt benutzt Gips zu Stuck (Gipsmarmor) für architektonische Verzierungen, wozu der Gips mit Leimwasser angemacht wird. Durch Zusätze von Alaun, Borax oder durch Anmachen mit alkoholhaltigem Wasser wird das Abbinden verzögert und eine gröfsere Härte erzielt. Durch eingerührte Farbstoffe kann man ihn färben und marmorieren. Auch als Kitt wird er viel verwendet, z. B. zum Einkitten der Metallfassung in die gläsernen Ölbehälter der Petroleumlampen.

Die grofsen Gipslager am Südrande des Harzes geben einen vortrefflichen als Mörtel brauchbaren Gips, „Estrichgips“ im Gegensatz zu „Stuckgips“. Dazu mufs dieser Gips bei voller Rotglut gebrannt sein, worauf er mit Wasser sehr langsam hart und fest wird, ähnlich wie langsam bindender Cement, ohne zu treiben, und sehr wetterfest ist. Derselbe wird dort allgemein seit alters an Stelle des Kalkmörtels verwendet. Andere Gipssorten sind als Mörtel weniger oder nicht geeignet; die Ursache dieser Verschiedenheit ist noch unbekannt.

Wasserglas.[1]

Wasserglas nennt man Kali- oder Natronsilicate von wechselnder Zusammensetzung, welche durchsichtig und amorph wie Glas, aber in Wasser löslich sind. Ihre Löslichkeit und Schmelzbarkeit nimmt mit dem steigenden Gehalt an Kieselsäure ab. Ihre technische Darstellung und Anwendung verdanken wir Fuchs (seit 1818).

Man stellt Wasserglas dar durch Zusammenschmelzen von Quarz, reinem Sand, Feuerstein, Infusorienerde etc. mit Pottasche oder Soda; die Kieselsäure treibt die Kohlensäure bei Glühhitze aus, leichter, wenn etwas Kohlenpulver zugemischt wird. Statt des Carbonats kann man auch Natriumsulfat anwenden, auch die Schwefelsäure wird bei Gegenwart von Kohle ausgetrieben. Das Schmelzen geschieht in Tiegeln, Glas-

[1]) Zwick, Das Wasserglas. 1877.

häfen oder in Flammöfen. Je nach den angewandten Mengen und der Schmelztemperatur ist die Zusammensetzung des Wasserglases verschieden; bei nicht genügend hoher Temperatur bleibt das Carbonat zum Teil unverändert. Das normale Natronsilicat, Na_2O, SiO_2, erhält man durch Schmelzen von $3^1/_2$ Teilen CO_3Na_2 und 2 Teilen SiO_2; dies Salz kann aus wässeriger Lösung auch krystallisiert (schwierig, bei Luftabschlufs) erhalten werden, als Na_2O, SiO_2, $8H_2O$. Gewöhnlich ist das technisch dargestellte Natron-Wasserglas kieselsäurereich, und enthält die Salze Na_2O, $4SiO_2$ bis Na_2O, $2SiO_2$; es wird dargestellt z. B. durch Schmelzen von 2 Teilen Quarzsand, 1 CO_3Na_2 und 0,1 Kohlenpulver; das Kali-wasserglas aus 3 Quarzsand, 2 CO_3K_2 und 0,2 Kohle; ein Doppelwasserglas aus 10 Quarzsand, 2,8 CO_3K_2, 2,2 CO_3Na_2 und 0,6 Kohle.

Das Wasserglas ist ein durchsichtiges oder durchscheinendes Glas, durch Eisen grünlich gefärbt. Wasser löst daraus zunächst vorwiegend Alkali, erst bei anhaltendem Kochen geht auch die Kieselsäure vollständig in Lösung. Man löst im grofsen in Druckkesseln zu sirupdicken Flüssigkeiten; in dieser Form, als Sirup von 30—35° Bé kommt Wasserglas gewöhnlich in den Handel. Eindampfen der Lösung ist wegen der sich alsbald bildenden Haut schwierig. Man könnte die Lösung auch unmittelbar durch Kochen von Infusorienerde mit Natronlauge herstellen, doch ist die Infusorienerde für diesen Zweck zu teuer. Die Lösung wird durch Kohlensäure leicht zersetzt, weshalb sie bei Luftabschlufs aufbewahrt werden mufs.

Das Wasserglas findet Verwendung zum Imprägnieren von Holz und Zeug gegen Feuersgefahr und gleichzeitig gegen Fäulnis; die Lösung dringt, wenn auf das trockene Holz aufgestrichen, in die Poren ein, bildet einen glasigen durchsichtigen Überzug und verhindert die Entwickelung der Flamme; die imprägnierten Gegenstände verkohlen nur. Indessen sind solche Anstriche gegen Atmosphärilien nicht haltbar; auch in geschlossenen Räumen zersetzen Kohlensäure und Feuchtigkeit allmählich das Wasserglas in Kieselsäure und Alkalicarbonat, die Faser brüchig machend und die Färbung beeinträchtigend. Man giebt daher nachträglich noch einen Anstrich von Kieselfluorwasserstoffsäure; oder man verwendet überhaupt andere Salze, wie Phosphate, Wolframate u. a.

Vorzüglich geeignet ist Wasserglas zu Kalk- und Steinkitten. Kalk, Magnesia, Zinkoxyd, mit Wasserglaslösung angerührt, werden fest und hart, unter Bildung unlöslicher Silicate und freier Kieselsäure, welche Luftkohlensäure und Feuchtigkeit ausscheiden. Kreide vereinigt sich ohne Freiwerden von kohlensaurem Alkali mit Wasserglas zu einem steinharten Doppelsalz. Sandstein, mit Wasserglas getränkt, wird dicht und schwerer verwitternd. Kunststeine zum Steingufs für Ornamente etc. erhält man durch Benetzen von Sand, Magnesit, Kalk, Zinkoxyd, Cement

und anderen Stoffen mit Wasserglaslösung, welche alles zu einer sehr harten politurfähigen Masse verkittet.

Auf den Kalkverputz der Wände aufgetragen, giebt Wasserglaslösung den Wänden ein glänzenderes Aussehen, die Fläche läfst sich glätten, schmutzt weniger und ist wetterfest. Doch mufs die Lösung konzentriert und auf die vollkommene trockene Wand auf einen Grund von kohlensaurem Kalk (nicht Ätzkalk) aufgetragen werden, wenn die Schicht nicht alsbald wieder abbröckeln soll. Gleichzeitig lassen sich gewisse Erdfarben aufmalen, während andere z. B. Ultramarin die Haltbarkeit sehr beeinträchtigen.

Die Kunst, Farben auf getünchten Wänden mit Wasserglas zu befestigen, nennt man Stereochromie (*στερεός*, dauerhaft; *χρῶμα* Farbe). Die gewöhnliche schon im Altertume bekannte Wandmalerei ist die Freskomalerei (al fresco, auf frischem, d. h. Kalk), nach welcher Wasserfarben auf die frisch getünchte, noch feuchten Ätzkalk enthaltende Fläche aufgemalt, und durch den alsdann gebildeten kohlensauren Kalk verkittet werden; durch diesen erhalten sie das matte duftige Aussehen. Diese Technik ist schwierig, weil ein Übermalen des getrockneten Bildes nicht möglich ist, auch sind die Fresken nicht wetterbeständig. In beiden Punkten soll die von v. Fuchs begründete Stereochromie der Freskomalerei überlegen sein. Auf ausgetrocknetem, abgeriebenem, porösem Kalkgrund, der mit Wasserglaslösung getränkt wird, oder auf einem besonderen aus Wasserglasmörtel hergestellten Malgrunde werden die alkalibeständigen Mineralfarben mit Wasser aufgemalt und durch Bespritzen mit Wasserglaslösung befestigt. Das entstandene kohlensaure Kali wird nach einiger Zeit abgewaschen. Zur Haltbarkeit der Bilder ist die richtige Zusammensetzung des Wasserglases wesentlich; Natronwasserglas ist nicht geeignet, da es Auswitterungen von Carbonat bildet. Das Kaliwasserglas darf nicht zu reich an SiO_2 sein, da die Bilder sonst fleckig werden. Die Stereochromie, nach welcher z. B. W. v. Kaulbach vier Wandgemälde im Treppenhaus des Neuen Museums in Berlin gemalt hat, ist noch verbesserungsfähig.

Vielleicht die gröfsten Mengen Wasserglas verbraucht leider die Seifenindustrie als (verwerflichen) Zusatz zu billigen Seifen. Die Färberei und der Zeugdruck verwenden es zum Fixieren gewisser Farbstoffe.

Glas.

Litt.: Benrath, Glasfabrikation 1875. Tscheuschner, Glasfabrikation 1885. Dralle, Anlage und Betrieb der Glasfabriken 1886.

Glas ist ein amorph erstarrtes, in Wasser und Säuren unlösliches, in der Regel durchsichtiges Gemenge verschiedener Silicate, seltener Borate. Die meisten wasserhellen Gläser bestehen wesentlich aus Alkali-Kalk- oder aus Alkali-Bleioxyd-Silicaten; die gefärbten Gläser enthalten aufserdem Schwermetalle.

Die alten Ägypter zur Pyramidenzeit haben bereits Glas gekannt und es zu blasen und zu färben verstanden. Von Ägypten und Asien kam die Glasmachekunst um 200 v. Chr. nach Italien, doch scheinen im vorchristlichen Italien Glasfenster, wie auch im frühen Mittelalter, nur ausnahmsweise verwendet zu sein. Noch zu Luthers Zeiten waren Glasfenster in deutschen Wohnhäusern etwas Besonderes, häufig verwandte man sie, schön bemalt, in Kirchen. Im Mittelalter war Byzanz der Mittelpunkt der Glasindustrie, wo namentlich die Kunst der Glasmosaik zu hoher Blüte gelangte; später, bis zu Ende des 17. Jahrhunderts Venedig. Venetianische Gläser aller Art waren hochberühmt, insonderheit gefärbte Trinkgläser, Perlen, Filigranarbeiten, auch Glasspiegel, welche im 13. Jahrhundert an Stelle der früheren Metallspiegel traten.

In Deutschland und besonders in Böhmen entstanden schon seit dem 10. Jahrhundert Glashütten, meist kleinere, in fernen Wäldern, wo Brennstoff und Pottasche billig zu haben waren; deutsches Glas war meist grünlich, aber geschätzt wegen seiner Widerstandsfähigkeit. Deutschland war auch die Wiege der Glasmalerei, welche schon vor der Reformation zu hoher Vollendung ausgebildet wurde, später verfiel und erst seit 1830 von München aus zu neuem Leben erwachte. In Frankreich und England legte man seit Ende des Mittelalters einzelne gröfsere Glasfabriken an, im Gegensatz zu den vielen kleinen Hütten Deutschlands; um 1700 erfand Frankreich die Kunst, Glas zu giefsen (Spiegelglas), während man bis dahin Glas, auch Fenster und Spiegel, zunächst nur durch Blasen geformt hatte. In Deutschland entstand die erste Spiegelglasfabrik erst 1852, in Stolberg bei Aachen, als Filiale von St. Gobain, dann Freden u. a.

Heute ist die deutsche Glasindustrie in mächtigem Aufblühen begriffen. Die Kunst der Venetianer wird wieder studiert, wissenschaftliche Untersuchungen haben neue Einblicke in die chemische und physikalische Natur der Gläser geliefert. An die Stelle der kleinen Hütten in abgelegenen Wäldern treten mehr und mehr grofse Fabriken in der Nähe von Steinkohlen- und Sandlagern. Die Industrie ist zur Grofsindustrie geworden, welcher Fr. Siemens eine bequeme und billige Wärmequelle in der Regenerativ-Gasheizung, und geeignete Schmelzräume in seinen Wannenöfen geschaffen hat. Glas ist heute nicht mehr Luxus-, sondern allgemeiner Gebrauchsgegenstand, es findet ausgedehnte Verwendung, wie wenig andere Erzeugnisse der chemischen Industrie, zu Fensterscheiben und Spiegeln, zu Geschirr und Gerät des täglichen Gebrauchs, für die Industrie, für chemische Laboratorien, für optische und andere physikalische Instrumente, für Schmuck, Perlen und künstliche Edelsteine.

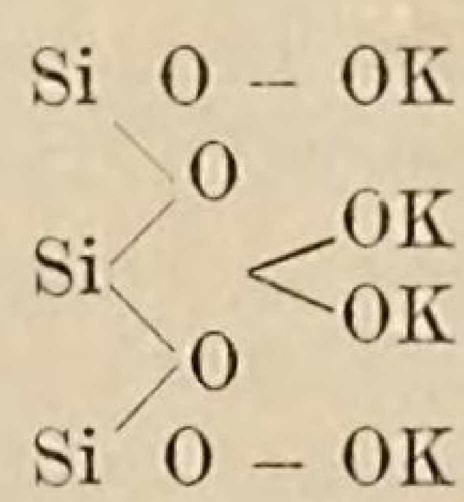
Deutschland besafs 1876 338 Glashütten, davon 211 mit nur einem Ofen; Arbeiter 27 000; 1879 erzeugte es etwa 200 000 t Glas, davon 35 000 t für das Ausland. 1890 führte Deutschland 15 000 t Glas (Wert 9 Mill. Mk.) ein und 89 000 t (Wert 43 Mill. Mk.) aus, davon 55 000 t gemeines Hohlglas (Wert 9,4 Mill.) und 14 400 t weifses Hohlglas (Wert 4,3 Mill.). — England beschäftigte 1876 in 232 Glashütten 21 000 Arbeiter, Frankreich in 228 Hütten 35 000 Arbeiter; Belgien besafs 70 Hütten. Deutschland erzeugt hauptsächlich Flaschen, Belgien Tafelglas.

Glas überhaupt. Schmilzt man Kieselsäure mit einer Base, z. B. Kali, in verschiedenen Mengen zusammen, so entstehen Gemische von Silicaten, deren die Kieselsäure eine grofse Zahl zu bilden vermag, z. B.:

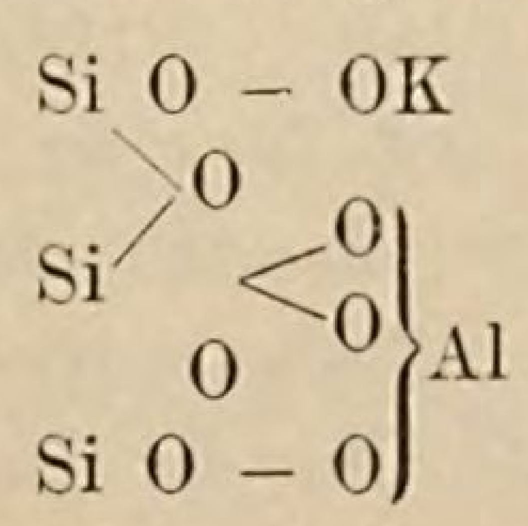
K_2O, SiO_2 $\quad$ $2K_2O, 3SiO_2$

$K_2O, 2SiO_2$ $\quad$ $K_2O, 3SiO_2$ u. s. f.

Mit Vorliebe bildet Kieselsäure saure Salze, welche man als Salze von Di-, Tri- und Polykieselsäuren auffassen kann, z. B. $2K_2O, 3SiO_2$ als Salz der vierbasischen Trikieselsäure:

$2K_2O, 3SiO_2 =$ 

Mit mehreren Basen entstehen Gemische von Doppelsilicaten; als Typus eines Doppelsilicats sei *Orthoklas* genannt:

$K_2O, Al_2O_3, 6SiO_2$ oder $KAlSi_3O_8$ $=$ 

Die Silicate und Doppelsilicate können krystallisiert oder glasig amorph erhalten werden, je nach der Zeitdauer des Erstarrens und ihrer chemischen Zusammensetzung. Die in der Natur in gröfster Mannigfaltigkeit vorkommenden Silicatgemische der Urgebirge Granit, Porphyr etc. haben während des sehr langsamen Erkaltens Zeit gehabt, sich in grofsen Krystallindividuen als Feldspat, Hornblende, Glimmer, Quarz etc. auszuscheiden. Die jüngeren Eruptivgesteine: Trachyt, Basalt, Lava bestehen aus Mikrokrystallen; einige sehr rasch erkaltete Polysilicate, die Obsidiane, haben die Eigenschaften eines Glases; sie sind im wesentlichen amorph durchsichtig erstarrt und nur wenig getrübt durch Mikrokrystalle.

Die künstlichen, kieselsäurereichen, geschmolzenen Silicatgemische erstarren in der Regel, wenn rasch erkaltend, wie Obsidian, zu Gläsern. Die Neigung zum glasigen Erstarren ist nach der chemischen Zusammensetzung sehr ungleich. Am leichtesten erstarren glasig die Alkali- und Bleisilicate und namentlich die Alkali-Blei- und Alkali-Kalk-Doppelsilicate. Die Kalk-, Magnesia-, Eisenoxydul-, Manganoxydulsilicate u. a. erstarren zum Teil krystallinisch.

Nicht jedes durchsichtig erstarrte Silicat ist ein Glas im technischen Sinne; es mufs bei der Temperatur unserer Öfen, schon bei Gelbglut leicht schmelzen, darf aus dem geschmolzenen Zustand nicht sogleich erstarren, sondern mufs zunächst weich, zähflüssig und formbar sein, darf nicht zu spröde sein und durch Wasser und Säuren nicht erheblich angegriffen werden. Die reinen Alkalisilicate, auch die alkalireichen kieselsäurearmen Doppelsilicate schmelzen leicht, werden aber von Wasser gelöst oder zersetzt; Kalk-, Blei- u. a. einfache Silicate werden von Säure leicht zersetzt; sehr kieselsäurereiche und die alkalifreien Doppelsilicate sind andererseits gegen chemische Agentien sehr widerstandsfähig, aber zu strengflüssig, um als Gläser verwendet zu werden.

Ein vollkommenes Glas ist klar durchsichtig, amorph, von muscheligem Bruch, physikalisch durch und durch gleichartig, ein schlechter Leiter für Wärme und für Elektrizität, wasserhell oder gefärbt. Glas hat die Eigenschaft, schmelzend innerhalb ziemlich weiter Grenzen sowohl Kieselsäure wie Basen zu klarem Flufs aufzulösen, im ersteren Fall saurere, im letzteren weniger saure, neue Doppelsilicate bildend. Werden einem Glasflufs Stoffe zugesetzt, welche sich zwar in der Hitze klar lösen, aber während des Erkaltens Krystallausscheidungen in der glasigen Grundmasse veranlassen, so entstehen die „getrübten Gläser".

Die Eigenschaft, Gläser zu bilden, besitzt aufser der Kieselsäure noch die Borsäure und bis zum gewissen Grade die Metaphosphorsäure. Die Borate unterscheiden sich von den Silicaten durch leichtere Schmelzbarkeit, leichtere Zersetzbarkeit durch Wasser und durch höheren Preis; sie finden deshalb für die gewöhnlichen Gläser und für sich allein

gar keine Verwendung; nur für gewisse optische und sehr leicht schmelzende Gläser, wie Email, Glasuren und Porzellanfarben, werden Borate zusammen mit Silicaten verschmolzen.

Einteilung der Gläser. Man teilt die Gläser in zwei Klassen ein, in Kalkgläser und in Bleigläser. A. Kalkglas ist das weitaus gebräuchlichere Glas, es dient zu Flaschen, Fensterscheiben, Spiegeln und den meisten sonstigen Glasgeräten; man unterscheidet nach der Zusammensetzung weiter das Kali- und Natronglas, oder kieselsäurereiches und -armes Glas; nach der Herstellung unterscheidet man es als Hohlglas, wenn es nur mit der Pfeife geblasen ist; als Tafelglas, wenn es zunächst mit der Pfeife geblasen, dann durch andere Manipulationen zu Tafeln geformt ist; und als Spiegelglas, teils geblasen, teils gegossen, wenn es geschliffen und poliert ist. B. Bleiglas, Bleikrystall, ist Glas, worin der Kalk ganz oder teilweise durch Bleioxyd ersetzt ist. Dasselbe ist teuerer, besitzt aber stärkeren Glanz und stärkeres Lichtbrechungsvermögen als Kalkglas, und eignet sich deshalb besonders für Schmuckgeräte und für optische Zwecke. Optische Gläser unterscheidet man als Krongläser, ganz wasserhelle Kali-Kalkglässer, und als Flintgläser, bleireiche kalkfreie Gläser.

Besonders abzuhandeln sind C. Undurchsichtige farblose Gläser; D. Gefärbte Gläser und E. Glasspiegel.

A. Kalkglas.

Die Zusammensetzung guter Kalkgläser, wie sie seit langem empirisch hergestellt werden, ist sehr verschieden, z. B.:

a) Weifse Natrongläser, mit mittlerem Kieselsäuregehalt:

	SiO_2	Na_2O	CaO	Al_2O_3 u. Fe_2O_3
1. Spiegelglas von Münsterbusch	72,3	11,4	15,0	0,8
2. Spiegelglas von St. Gobain	73,0	11,5	15,5	—
3. Fensterglas, rheinisches (1889)	71,2	13,5	13,4	1,6

b) dsgl. mit höherem Kieselsäuregehalt:

	SiO_2	Na_2O	CaO	Al_2O_3 u. Fe_2O_3
4. Sodaglas von St. Gobain	77,0	15,5	7,4	—
5. Älteres Glas von Münsterbusch	78,8	12,9	6,5	1,7
6. Hohlglas, bayrisches	78,4	13,9	7,1	0,6

c) dsgl. mit niederem Kieselsäuregehalt:

	SiO_2	Na_2O	CaO	MgO	MnO	Al_2O_3 u. Fe_2O_3	
7. Fensterglas, englisches	69,0	11,1	12,5	—	—	7,4	
8. „ französisches	68,6	17,7	9,7	—	—	4,0	
9. Grünes Flaschenglas (1889)	63,5	9,5 (u. 1,3 K_2O)	14,0	3,9	2,9	4,9	
10. Braune Rheinweinflaschen						Al_2O_3	Fe_2O_3
(1888)	56,7	10,4	13,9	—	7,6	10,3	1,3

d) Weiſse Kaligläser:

	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	MnO	Al_2O_3 u. Fe_2O_3
11. Böhmisches Spiegelglas	67,7	—	21,0	9,9	—	—	1,4
12. Böhmische Röhre	74,4	—	18,5	7,2	—	—	0,1
13. Böhmisches G. Kavalier (1889)	78,3	1,4	13,3	6,8	—	—	0,5
14. Schlechtes Thüringer Glas (1889)	69,9	16,5	6,6	3,8	0,1	0,4	3,0

e) Antike Gläser:

	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$
15. Ägyptischer Glasstab farblos	72,3	20,8	—	5,2	—	1,7
			MnO			
16. „ „ bräunlich	65,9	22,3	0,9	8,4	—	2,4
17. Römische Ampulla, grünlich	68,1	20,5	2,0	6,5	0,5	2,4

In diese bunte Mannigfaltigkeit der seit Jahrhunderten nach empirischen Rezepten hergestellten Gläser System zu bringen, hat erst die neueste Chemie begonnen, was um so nötiger war, als viel Gläser in den Handel kommen, welche den gesteigerten Anforderungen der praktischen Chemiker und Physiker nicht genügen. Gutes Glas soll, abgesehen von Schmelzbarkeit und Formbarkeit, vor allem eine genügende Widerstandsfähigkeit gegen äuſsere Einflüsse, gegen Luft, die Feuchtigkeit und Kohlensäure derselben besitzen, auch von kalten verdünnten Säuren, ausgenommen Fluſssäure, nur wenig angegriffen werden. Kein Glas besitzt indes absolute Widerstandsfähigkeit gegen die Atmosphärilien; mit der Zeit verlieren Glasscheiben an der Luft ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit, sie „laufen an", werden „blind" und matt, indem zunächst Alkalien aufgelöst werden und Kieselsäure und schwerer lösliche Silicate als dünner opalisierender Überzug bleiben, der sich oft in Schüppchen ablöst. Gläser aus der Römerzeit sind oft ganz oder oberflächlich zerfressen und enthalten über einem durchsichtigen unveränderten Kern eine undurchsichtige alkalifreie Kruste, die aus wasserhaltigen Kalk-, Thonerde-, Magnesium- und Eisensilicaten besteht. Noch leichter wird jedes Glas durch siedendes Wasser, starke heiſse Säuren, am leichtesten durch Alkalien angegriffen. Gute Gläser sollen die Probe von Weber aushalten, sie sollen, 24 Stunden den Dämpfen konzentrierter Salzsäure ausgesetzt, nicht im mindesten anlaufen, und gepulvert mit heiſsem Wasser oder Säure längere Zeit behandelt, an diese nur wenig Lösliches abgeben.

Die besten Natron- und Kalikalkgläser nähern sich in ihrer Zusammensetzung der Formel $6SiO_2$, $Na_2O(K_2O)$, CaO, entsprechend

$$75{,}5\,\%\ SiO_2,\ 12{,}9\ Na_2O,\ 11{,}6\ CaO,$$

$$\text{bezw. } 70{,}8\,\%\ SiO_2,\ 18{,}3\ K_2O,\ 10{,}9\ CaO.$$

Nach Schwarz' Untersuchungen (1886) wird bei 24stündigem Digerieren des feinst gepulverten Glases mit 9 Teilen 10proz. Salzsäure bei etwa 40° gelöst:

Normalgläser	Gelöst
$6SiO_2$, Na_2O, CaO	0,15%
$6SiO_2$, K_2O, CaO	0,33%
$6SiO_2$, $^1/_2Na_2O$, $^1/_2K_2O$, CaO	0,17%
$5SiO_2$, Na_2O, CaO (71,8%, 14,8%, 13,4%)	0,58%
$5SiO_2$, $^1/_2Na_2O$, $^1/_2K_2O$, CaO	1,0%
$4SiO_2$, K_2O, CaO (61,7%, 24,0%, 14,3%)	7,7%
$3SiO_2$, K_2O, CaO (54,7%, 28,4%, 16,9%)	45,2%

Das letzte Glas war vollkommen zersetzt, nur Kieselsäure blieb ungelöst.

Nach Mylius und Förster geben etwa 20 g Glaspulver (von Sandkorngröfse, mit annähernd gleichen Oberflächen) an 70 g siedendes Wasser in 5 Stunden ab:

Glassorte	
$6SiO_2$, Na_2O, CaO	7,4 mg
$6SiO_2$. $^1/_2Na_2O$, $^1/_2CaO$	42,4 „
$6SiO_2$, $1^3/_4Na_2O$, $^1/_4CaO$	507,6 „
Rheinisches Fensterglas No. 3 S. 197	8,4 „
Grünes Flaschenglas No. 9 S. 197	6,5 „
Böhmisches Kaliglas von Kavalier No. 13 S. 198	10,1 „
Schlechtes Thüringer Glas No. 14 S. 198	91,4 „
Bleikrystall von Ehrenfeld No. 3 S. 215	8,5 „
Jenenser Normal-Thermometerglas S. 200	6,4 „

Die Widerstandsfähigkeit nimmt also zunächst ab mit der Abnahme der Kieselsäure, und je mehr ein Glas sich dem Bergkrystall nähert, desto widerstandsfähiger (und härter) wird es. Gleichzeitig mit dem Kieselsäuregehalt steigt aber der Schmelzpunkt (und die Sprödigkeit), so dafs Gläser mit mehr als 80% SiO_2 nicht mehr hergestellt werden. Bei gleichbleibendem Kieselsäuregehalt ist ein Glas um so widerstandsfähiger, je mehr Kalk, und je weniger Alkali es enthält; mit dem Kalk steigt aber ebenfalls die Strengflüssigkeit (nicht die Sprödigkeit), so dafs auch für den Kalkgehalt die Schmelzbarkeit die obere Grenze zieht. Die antiken Gläser (No. 15, 16, 17) waren kalkarm und alkalireich, schlechter als die unsrigen; die heutigen guten kalkarmen Gläser (No. 4, 5, 6) sind kieselsäurereich. Zu den kieselsäurereichsten Gläsern gehören die Porzellanglasuren, w. s.

Welches Alkali im Glas enthalten ist, ob Kali oder Natron, ist ziemlich gleichgültig; die ältesten Gläser waren Natrongläser, später stellte man mittels Holzasche oder Pottasche vorwiegend Kaligläser her, bis diese seit der Einführung der Leblanc-Soda wieder von den billigeren Natrongläsern in den Hintergrund gedrängt wurden. Die Strengflüssigkeit, Härte und Widerstandsfähigkeit der böhmischen Kaligläser liegt

wesentlich in dem hohen Kieselsäuregehalt. Gemischte Kalinatrongläser schmelzen leichter als reine Kali- und reine Natrongläser, weshalb manche Glashütten den Natrongläsern noch Pottasche zusetzen, No. 14 S 198. Je gröfser der Alkaligehalt, um so gröfser ist der Ausdehnungskoeffizient des Glases.

Der Kalk kann, aufser durch Blei, durch zahlreiche andere Metalloxyde teilweise ersetzt werden, am leichtesten durch Eisenoxydul und Manganoxydul, von denen ersteres aber färbt (so auch durch die färbenden Mn_2O_3, Fe_2O_3, CoO, CuO, Cr_2O_3, U_2O_3 etc.); ohne zu färben können noch Baryt (Magnesia), Zinkoxyd, Zinnoxyd und Thonerde in den Glasflufs eintreten. Je gröfser die Zahl der Basen, um so niedriger im allgemeinen der Schmelzpunkt. Bariumoxyd kann den Kalk ersetzen, ein Baryt-Kaliglas, $6SiO_2$, K_2O, BaO, ist gut schmelzbar, hat aber, abgesehen von optischen Eigenschaften, keinerlei Vorzüge vor dem Kalkglas. Zinkoxyd läfst sich leicht dem Glas einverleiben, Zinkgläser dienen aber nur besonderen physikalischen Zwecken. Zinnoxyd macht das Glas schwerer schmelzbar, gröfsere Mengen lösen sich nicht mehr und vermehren die Neigung zum Entglasen; Zinnoxyd spielt im Glas vermutlich die Rolle einer Säure. Magnesia findet sich in der Regel nicht oder nur in kleinen Mengen im Glas. Thonerde kann in guten Gläsern oft in beträchtlichen Mengen enthalten sein (s. Gläser No. 7—10); mit der Zunahme der Thonerde steigt auch der Gehalt an Kalk (MnO etc.), während Kieselsäure bis unter 60 % sinkt, woraus hervorgeht, dafs die Thonerde (und ebenso Eisenoxyd) die Kieselsäure ersetzt. Thonerde verhindert das Entglasen und macht das Glas blank und zähe. Sehr thonerde- und gleichzeitig kieselsäurereiche, alkaliarme Gläser sind die Glasuren für Porzellan und Steingut w. s.

Das spez. Gewicht des Glases, welches beim Normalglas $6SiO_2$, Na_2O, CaO, 2,48 beträgt, schwankt bei wechselnder Zusammensetzung wenig, wenn nicht Schwermetalle eintreten. — Mit der chemischen Zusammensetzung steht u. a. die Depression der Thermometer, d. h. die vorübergehende Erweiterung des Glasgefäfses infolge des Erhitzens, mit tieferem Stand des Quecksilbers und darauf folgendem langsamem Steigen desselben, in Zusammenhang. Die glastechnische Anstalt von Abbé & Schott in Jena fertigt Thermometer, Aräometer und andere physikalische Instrumente aus einem Glase mit 67,3 % SiO_2, 7 % CaO, 7 % ZnO, 14 % Na_2O, $2\frac{1}{2}$ % Al_2O_3, 0,2 Mn_2O_3 und 2 % B_2O_3; das Glas zeigt keine Depression, ist genügend leicht schmelzbar (dazu B_2O_3), läfst sich gut blasen (dazu Al_2O_3) und ist sehr widerstandsfähig gegen die Atmosphärilien und Säuren (s. S. 199), weniger gegen Alkalien. Auch in Frankreich werden vortreffliche Gläser für Thermometer, von anderer Zusammensetzung, hergestellt.

Die Beschaffenheit des Glases ist nicht nur von der chemischen Zusammensetzung, sondern ganz wesentlich auch von der mechanischen Behandlung abhängig. Durch zu rasche Abkühlung wird das Glas sehr spröde und zerbrechlich, bei langsamer Kühlung wird es elastischer. Glas, sowohl Hohl- wie Tafel- und Spiegelglas wird daher stets langsam abgekühlt. Durch sehr schnelles Erkalten entsteht das Hartglas, als „Glasthränen“ schon lange bekannt. Läfst man einen geschmolzenen Glastropfen in Wasser fallen, so ist er viel widerstandsfähiger gegen Schlag und Stofs, aber viel spröder als gewöhnliches Glas geworden. Bricht man aber die Spitze ab, so zerspringt die Glasthräne auf einmal zu feinem Glasstaub (Auflösen der Spitze in Flufssäure bewirkt keinen Zerfall). Durch die rasche Abkühlung ist die Oberfläche des Glases verdichtet, während die Teilchen im Innern sich in einer gedehnten Lage befinden; infolge dessen ist die Oberfläche gehärtet, das Innere dagegen aufserordentlich empfindlich gegen mechanische Einflüsse geworden.

Das 1874 von de la Bastie erfundene „Hartglas“, verre trempé, hat ähnliche Eigenschaften; man kühlt das glühende Glas durch Eintauchen in mehr oder weniger heifses Öl oder Harz rasch auf dessen Temperatur ab, und von da im Bade ganz langsam auf gewöhnliche Temperatur und erhält dadurch Gläser, welche gestofsen und geworfen werden können ohne zu zerbrechen, und welche rasche Temperaturwechsel vertragen, wie Porzellan. Aber ihre Teilchen befinden sich in gespannter Lage; durch Ritzen, häufig ohne erkennbare Veranlassung, zerspringen sie zuweilen unter Explosion zu kleinen Brocken oder zu Pulver, wie die Glasthränen. Eine chemische Veränderung erleidet das Glas durch das Eintauchen in die Bäder nicht, wie de la Bastie meinte, durch Schmelzen erhält man aus Hartglas wieder gewöhnliches Glas; nur wirken verschiedene Bäder verschieden infolge ihres ungleichen Wärmeleitungsvermögens. Man stellt Hartglas auch durch Luftkühlung her; Fr. Siemens härtet Tafelglas (welches sich nicht schneiden läfst) durch Pressen zwischen rasch kühlenden Metallplatten. Diese Glasscheiben werden in Berlin für Strafsenlaternen allgemein eingeführt. (Noch widerstandsfähiger ist Siemens Drahtglas, Hartglas mit eingeschmolzenem Drahtgewebe, für Lichthöfe etc.) Die grofsen an das Hartglas anfangs gestellten Erwartungen sind bis jetzt nicht erfüllt, es hat wenigstens als Hohlglas wegen des gefährlichen Explodierens bisher keinen Eingang gefunden.

Alle rasch gekühlten Hohlgläser enthalten auf der Aufsenfläche Hartglas, d. h. die Teilchen in verdichtetem Zustande; aber auf Kosten der inneren gedehnten und um so empfindlicheren Schichten. Schott stellt deshalb ein Verbundglas her, Hohlgläser aus zwei Glassorten von verschiedenem Ausdehnungsvermögen, nach der für Überfangglas (s. S. 219) üblichen Technik. Dem rasch zu kühlenden Hohlglas wird innen ein

dünner Überzug eines Glases von geringerem Ausdehnungsvermögen gegeben, wodurch auch das Innere „gehärtet“ wird. Solches Verbundglas verspricht für Wasserstandsröhren, Lampencylinder und für chemische Geräte vortreffliche Dienste zu leisten.

Ebenso wie zu rasches, wirkt auch zu langsames Abkühlen verändernd auf Glas ein; durch letzteres entsteht das Entglasen, Trübung durch Krystallausscheidungen. Hält man Glas mehrere Tage auf der Temperatur des Erweichens, so wird es matt und undurchsichtig wie Porzellan, und das Ganze ist von mikroskopischen Krystallnädelchen erfüllt; gleichzeitig ist das Glas weniger spröde und hart, etwas leichter und ein besserer Leiter für Elektrizität geworden. Réaumur, welcher diese Erscheinung 1727 zuerst beobachtete, wollte sie verwerten, um aus Glas eine porzellanähnliche Masse herzustellen (Réaumurs Porzellan), und sie hat in der That für die Herstellung des Frittenporzellans neue Gesichtspunkte geliefert. Die frühere Annahme, dafs sich bei der Entglasung Alkali verflüchtige, ist nicht zutreffend, entglastes Glas wird durch Schmelzen wieder zu gewöhnlichem Glas; indessen tritt bei verschieden zusammengesetzten Gläsern die Entglasung leichter oder schwerer ein, zuweilen schon im Glashafen, wenn das Glas lange zähflüssig gehalten wird.

Fabrikation.

Rohstoffe. Die Kieselsäure wird in der Regel als Sand angewandt, zu den guten farblosen Gläsern in möglichst reinem Zustande, weifs, oft geschlämmt, namentlich eisenfrei. Lager von fast chemisch reinem Sand finden sich z. B. bei Herzogenrath bei Aachen (99,7 % SiO_2, 0,1 % CaO, 0,06 MgO, 0,09 $Al_2O_3 + Fe_2O_3$), ebenso bei Hohenbocke (Lausitz), bei Fontainebleau etc.; solcher Sand wird oft, trotz des teuren Transports, weithin an Glashütten verschickt; man bezieht ihn selbst aus Australien. Quarz und Feuerstein müssen gepulvert und vorher durch Glühen und Abschrecken mürbe gemacht werden. Infusorienerde ist zu voluminös und deshalb teurer einzuschmelzen, als Sand.

Als Alkalien dienen die Carbonate oder Sulfate. Das wasserfreie kohlensaure Natron ist jetzt als Ammoniaksoda und als kalcinierte Leblancsoda sehr billig zu haben. Noch billiger ist das Sulfat; dasselbe wird in den früheren Leblanc-Sodafabriken jetzt vorzugsweise für die Glasindustrie hergestellt. Für feines Spiegelglas verwendet man das durchaus eisenfreie, in Bleipfannen dargestellte (s. S. 72), oder das Stafsfurter durch Krystallisation gereinigte Sulfat (S. 116). Auch dieses Salz wird durch Kieselsäure bei Gegenwart von Kohle leicht zerlegt, etwa nach der Gleichung:

$$2SO_4Na_2 + 6SiO_2 + C = 2(Na_2O, 3SiO_2) + 2SO_2 + CO_2;$$

wonach 100 Sulfat 4,2 Kohlenstoff erfordern; in der Praxis werden meist

5—6 Teile gepulverte Holzkohle, für ordinäre Gläser auch eisenhaltige Steinkohle angewendet. Ein Überschufs von Kohle ist zu vermeiden, da diese Schwefelnatrium erzeugt, welches gelb bis braun färbt; man pflegt etwa gebildetes Schwefelnatrium durch Zusatz von Oxydationsmitteln wieder zu Sulfat zu oxydieren. Die Schweflige Säure entweicht unbenutzt und als lästiges Nebenprodukt.

Das billigste Natronsalz, Chlornatrium, ist für Glas bis jetzt nicht angewendet worden, weil dasselbe nur bei Gegenwart von Wasser oder Luft durch Kieselsäure zersetzt wird (unter Entbindung von HCl oder Cl), und weil es zu leicht flüchtig ist. Auch wäre dann der Verlust des Chlors zu beklagen, noch mehr als jetzt der Verlust der Schwefligen Säure beim Sulfat, und der Kohlensäure beim Carbonat. Oder man müfste in besonderen Fabriken aus Kochsalz Natriumsilicat mit Gewinnung des Chlors herstellen, wie Ungerer vorgeschlagen hat.

Kali wird meistens noch als Holzasche oder Holzpottasche verwendet, nur die feinsten Gläser erfordern reinstes Kaliumcarbonat. Kaliumsulfat wird weniger benutzt, weil es schwerer zersetzt wird als das Natronsalz.

Kalk. Für weifse Gläser nimmt man nur reinen eisenfreien Marmor, für ordinäre Kalkstein, Kreide, selbst thonhaltigen Kalkmergel, dessen Thonerde teilweise mit in den Glasflufs geht. Thonerde wird auch stets aus den Glasschmelzhäfen aufgenommen. Thonerdereiche Gläser erhält man mit Feldspat, Granit, Porphyr, Basalt, Laven, die bei billigsten Gläsern auch die Kieselsäure und das Alkali liefern; sie enthalten immer Magnesia, Eisen etc.

Flufsspat wird häufig in geringen Mengen dem Glassatz für Grünglas zugesetzt, zur Erleichterung des Einschmelzens; Glas löst etwas Flufsspat klar auf, durch gröfsere Mengen wird es aber getrübt (s. S. 218).

Glasscherben, Bruch- und Herdglas, Glasabfälle aller Art werden bei ordinären Gläsern in grofsen Mengen mit verschmolzen; für feinere Gläser mufs dieser Zusatz mit Vorsicht geschehen, weil deren Zusammensetzung sehr wechselt.

Entfärbungsmittel. Das ältest bekannte und am meisten verwandte Mittel, ein durch Eisen schwach grünlich gefärbtes Glas zu entfärben, ist eisenfreier Braunstein, deshalb auch „Glasseife“ genannt; er wirkt entfärbend zum Teil durch Oxydation des Eisenoxyduls zu weniger färbendem Oxyd, wobei farbloses Manganoxydulsilicat entsteht, oder durch Bildung von violett gefärbtem Manganoxydsilicat, welches das komplementäre Eisengrün verdeckt. Ein Überschufs ist zu vermeiden. Ähnlich wirkt das (seltener verwendete) Nickelsilicat, welches rötlich färbt. — Die gelbe Färbung des Schwefelnatriums wird weggeschafft ebenfalls durch den oxydierenden Braunstein, oder durch Salpeter, oder Arsenige Säure, letztere allgemein für die besten Gläser verwendet. Sie wird

in Stücken vorsichtig in den geschmolzenen Glasflufs eingeführt und wirkt zum Teil oxydierend, zum Teil mischend und läuternd durch das vergasende Arsen oder die Arsenige Säure; Spuren Arsensäure können im Glas bleiben. Gelbfärbung kann auch durch Kobaltblau verdeckt werden. Zum Läutern dient gewöhnlich ein in den Glasflufs getauchter nasser Holzstab oder eine Kartoffel. Etwas Antimon erhöht den Glanz.

Die Glassätze der Fabriken sind oft sehr verschieden, nicht blofs weil die erzeugten Gläser verschiedene Zusammensetzung besitzen, sondern auch weil die Rohstoffe verschieden rein sind, und weil sich je nach dem Betrieb bald mehr, bald weniger Alkali verflüchtigt. Um ein Spiegelglas von 72,3 % SiO_2, 11,4 % Na_2O und 15,0 % CaO (Münsterbusch, Analyse 1 S. 197) zu erhalten, müfste man einen Satz anwenden von 100 Tln. SiO_2, 26,9 CO_3Na_2, oder 36,1 SO_4Na + 1,5 C, und 37 CO_3Ca; in Wirklichkeit nimmt man aber: 100 SiO_2, 38,5 SO_4Na_2 + 2,5 C und 37 CO_3Ca, nebst 0,4 As_2O_3, auf 100prozentige Rohstoffe berechnet. Man rechnet also auf einen Verlust von über 6 % des Alkalis, der oft 10 % und mehr beträgt.

Glassätze für weifses Fenster- und Flaschenglas sind z. B.:

100	Sand	100	Sand,
37,5	Sulfat (96 %)	38,8	Ammoniaksoda,
5	Soda (80 %)	17,3	Kalkspat,
35,8	Kalkspat	2,78	Salpeter,
1,9	Koks	0,417	Braunstein,
		0,278	As_2O_3,
		0,139	Antimon.

Die Rohstoffe werden gut zerkleinert und gemischt; in den bessern Glashütten auf Grund chemischer Analysen, meistens aber nach empirischen Rezepten.

Einschmelzen. Um aus einem gegebenen Glassatz stets das gleiche Glas zu erhalten, sind erhebliche Schwierigkeiten zu überwinden; der Ofenbau mufs derselbe sein, die Schmelzdauer die gleiche, die Stoffe müssen in gleicher Weise zugegeben und gut gemischt werden, so dafs sie auch wirklich in den Glasflufs gehen und nicht in der Schlacke bleiben; die Beschaffenheit des Brennstoffs ist von wesentlichem Einflufs. Glücklicherweise ist Glas ein Stoff, dessen Zusammensetzung, wie bei wenigen anderen Erzeugnissen der chemischen Industrie, wechseln kann, ohne dafs die wesentlichen Eigenschaften desselben verloren gehen. Das, was nicht in den Glasflufs übergeht, bleibt als geschmolzene Schlacke, als „Glasgalle", auf der Oberfläche schwimmen, oder setzt sich zu Boden; das Glas reinigt sich selbst bis zu einem gewissen Grade. Die Galle besteht in der Regel aus Alkalisulfat, Chloriden, Gips, Thon, darf aber bei besseren Gläsern nicht in gröfserer Menge auftreten. Da die Masse stark schäumt, trägt man den Satz in mehreren Portionen in das Schmelzgefäfs ein. Sehr wichtig ist nach dem Einschmelzen das Läutern, bestehend in vollständigem Klären, Austreiben der Glasblasen und Vertreiben der Knoten, Streifen und Schlieren. Dazu erhitzt man zur Weifsglut, dafs das Glas möglichst dünnflüssig wird und

taucht auch wohl einen rasch vergasenden Stoff, z. B. eine Kartoffel oder ein Stück Arsenige Säure auf dem Boden des Schmelzgefäfses ein, wodurch das Silicatgemisch, welches sich in spezifisch schwerere und leichtere Silicate zu trennen sucht, innig gemischt und Ungleichheit im Lichtberechnungsvermögen bekämpft wird.

Die Schmelzgefäfse heifsen Häfen, offene oder bedeckte Gefäfse aus feuerfestem Thon; ihre Anfertigung geschieht in den Glashütten selbst. Die offenen Häfen Fig. 56 sind kreisrunde oder ovale, nach unten etwas verjüngte, dickwandige Gefäfse von 1—$1^1/_2$ m Durchmesser, welche aus einem innigen Gemisch von feuerfestem plastischem Thon, gebranntem Thon (Chamotte), zum Teil alten Hafentrümmern entstammend, mit Wasser zu einer plastischen Masse geknetet, mit der Hand aufgebaut werden. Der Thon mufs feuerfest und, damit er möglichst wenig vom schmelzenden Glase angegriffen wird, kieselsäurereich sein; ausgezeichneten Hafenthon liefert z. B. Grofsalmerode Damit der Hafen wenig schwindet und nicht reifst, wendet man von dem nicht gebrannten plastischen Thon nur so viel an, als zum Verkitten der nicht plastischen Chamottemasse nötig ist; inniges Mischen der Stoffe, gleichmäfsiges Aufbauen und ganz langsames Trocknen und Anwärmen des Hafens ist durchaus erforderlich. Das Trocknen in einem etwa 25° warmen Raume dauert 3—9 Monate, dann setzt man ihn langsam einer höheren Temperatur in Vorwärmöfen (Temperofen) aus, bis man ihn rotglühend in den Glasschmelzofen überführen kann. Ehe der eigentliche Glassatz darin geschmolzen wird, wird er „verglast“, d. h. innen mit einer Glaskruste überzogen. Seine Haltbarkeit ist sehr beschränkt; Häfen für gewöhnliches Hohlglas halten $^1/_4$ Jahr und länger, feinere brechen oft schon nach wenigen Schmelzen. Erkalten darf der Hafen nicht.

Glashafen.

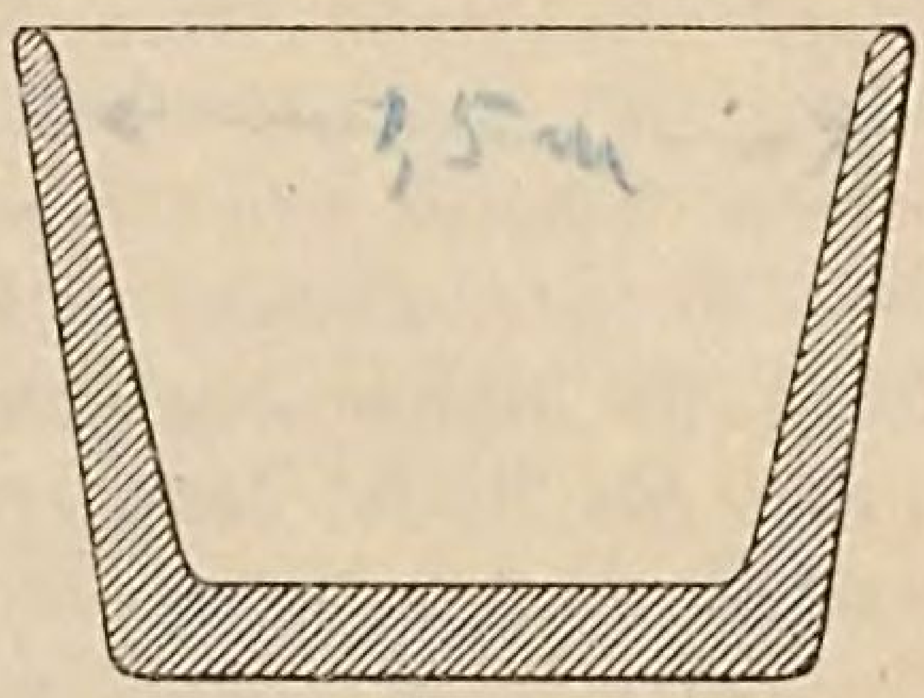


Fig. 56.

Die bedeckten oder Haubenhäfen, Fig. 57, werden für Kalkglas nur selten angewendet, bei Steinkohlenfeuerung, um das Glas vor der rufsenden Flamme und Flugstaub zu schützen; sie dienen vorzugsweise zum Einschmelzen des leicht reduzierbaren Bleiglases.

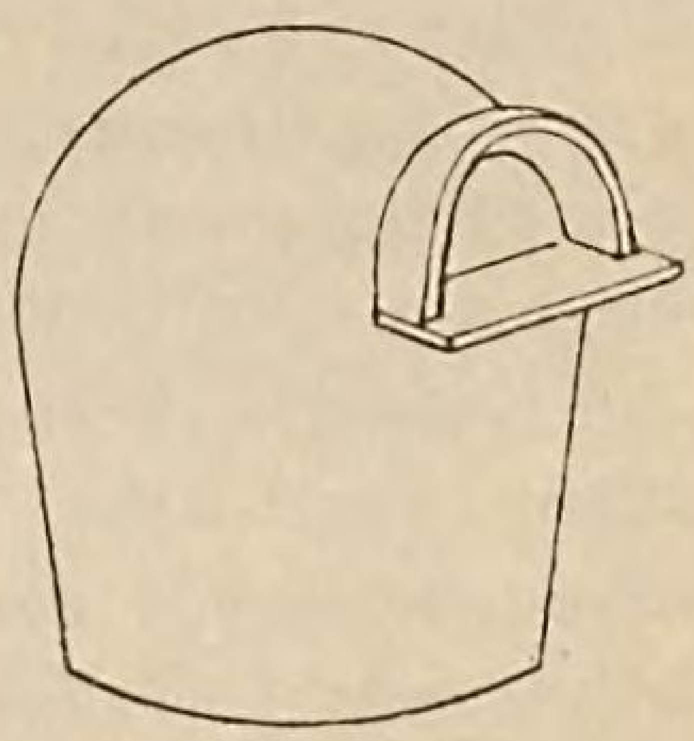


Fig. 57.

Um die Oberfläche des Glasflusses zum Ausschöpfen frei von Galle zu halten, legt man einen auf Glas schwimmenden Chamottering in die Häfen; das Innere läfst sich frei von Galle halten. Oder man setzt eine senkrechte Scheidewand in den Hafen mit Verbindungsöffnung unten, so dafs die dem Arbeiter zugekehrte Seite nur geläuterten Glasflufs enthält.

Glasöfen. Die Öfen, in denen die Häfen erhitzt werden, müssen ebenfalls aus bestem Steinmaterial und mit gröfster Sorgfalt hergestellt werden, widerstandsfähig gegen die anhaltende Weifsglut, gegen ausfliefsendes Glas und die verdampfenden Alkalisalze sein. Die älteren Glasöfen sind backofenartige Räume mit kreisrundem, elliptischem oder eckigem Grundrifs, darin sind 4—12

oder mehr Häfen längs der Wand auf „Bänken“ aufgestellt. Von einer unter der Sohle liegenden Rostfeuerung treten die Heizgase durch eine in der Mitte des Bodens angebrachte Öffnung ein, umspülen, von der Decke zurückgeworfen, die Häfen allseitig und erwärmen sie gleichmäfsig, und entweichen dann aus mehreren seitlichen Öffnungen in die nebengebauten Vorwärm- und Temperöfen. Früher baute man solche Öfen derart aus feuchten Thonsteinen, dafs der Ofen ein Ganzes ohne Fugen bildete; dieser mufste aber sehr langsam getrocknet werden, wenn er nicht reifsen sollte. Heute baut man die Öfen aus einzelnen Steinen von verschiedenem Material, das Innere aus Chamottesteinen (zum Teil Hafenmasse), das Gewölbe aus fast nur Kieselsäure enthaltenden Dinasteinen (anderes Material schmilzt und tropft in die Häfen); zu den Bänken verwendet man eine festeingestampfte Mischung von Thon und grober Chamotte, zuweilen auch guten dichten Sandstein; zu dem äufseren Gemäuer gewöhnliche Ziegelsteine. Als Mörtel dient ein Thonsandmörtel. Trotzdem hält ein Ofen nicht länger als 1—1½ Jahre. An die vier Ecken des Schmelzofens angebaut befanden sich früher in der Regel die Anwärmöfen, Temperöfen, zum Anwärmen der Häfen und zum Vorwärmen und Fritten der Rohstoffe dienend; das Fritten der Rohstoffe ist heute nicht mehr üblich.

Als Heizstoffe benutzte man früher ausschliefslich Holz, welches mit langer Flamme, fast rufs- und rauchfrei verbrennt; neuerdings, in England schon lange, wendet man für Flaschen und andere ordinäre Gläser langflammige Steinkohlen an. Indessen machen die Glasschmelzöfen mit festen Brennstoffen seit 20 Jahren mehr und mehr den Öfen für Gasfeuerung Platz; in keiner Industrie hat sich die Gasheizung so rasch und so allgemein eingebürgert wie in der Glasindustrie; die Öfen mit Regenerativ-Feuerung von Fr. Siemens sind für die Glasindustrie epochemachend geworden und erfreuen sich im In- und Ausland einer grofsen Verbreitung. Weniger Eingang haben andere Gasheizsysteme von Schinz, Pütsch, mehr die Halbgasfeuerung von Boëtius und die Wannenöfen von Nehse gefunden. F. Siemens verwertet durch seine Wärmespeicher (s. S. 21) die Wärme der den Ofen verlassenden Heizgase höchst vorteilhaft zum Vorwärmen des Heizgases und der Verbrennungsluft, erzielt dadurch eine bedeutende Brennstoffersparnis und eine höhere Verbrennungstemperatur. Während man früher für 1 DCtr. Glas im Durchschnitt 8 DCtr. Holz oder 2—3 DCtr. Stückkohle brauchte, kommt Siemens mit 1 DCtr. Holz oder 0,75—1,25 DCtr. Steinkohlen oder 2 DCtr. Torf oder böhmischer Braunkohle aus. Zudem kann er in den Gaserzeugern das Luftgas aus sonst nicht verwertbaren, billigen Brennstoffen, wie Torf und Braunkohle, erzeugen; und man hat eine viel reinere, von Rufs und Flugstaub freie Flamme, die sich leicht regeln, zu einer oxydierenden und zu einer reduzierenden machen läfst. Feine Gläser, welche die Schweflige Säure des Steinkohlen-Generatorgases nicht vertragen, werden mit Holzgas geschmolzen.

Siemens hat kürzlich seinen Glas- (und Schmelz-) Öfen noch eine weitere Verbesserung gegeben durch das Prinzip der freien Flammenentfaltung. Während man bisher die Glasschmelzöfen möglichst eng baute, um die Hitze zusammenzuhalten, baut Siemens dieselben jetzt weitläufiger, mit Raum über den Häfen, so dafs die eintretenden Gase im Ofen vollständiger verbrennen und Ofenwand und

Häfen nicht unmittelbar berühren, sondern vorwiegend durch Strahlung erhitzen. Dadurch erzielt Siemens eine bedeutend höhere Verbrauchstemperatur (vgl. S. 11).

Die Figuren 58 bis 60 zeigen einen Siemens'schen Glasschmelz-Hafenofen neuester Konstruktion. In dem viereckigen gewölbten, aus Chamotte- bezw. Dinasteinen erbauten, mit Eisenschienen verankerten Ofen sind acht Häfen in zwei Reihen aufgestellt; das in Gaserzeugern gewonnene Luftgas (S. 19) tritt aus dem unterirdischen Hauptkanal g durch den heifsen Wärmespeiser R_1 bei a in den Ofen ein; die zur Verbrennung derselben dienende Sekundärluft gelangt aus l durch den heifsen Wärmespeicher R_2 ebenfalls bei a zum Ofen, sich hier mit dem Heizgas mischend. Die heifsen Feuergase verlassen den Ofen bei b und entweichen durch die kalten Wärmespeicher R_3 und R_4, dieselben erhitzend. Nach einiger Zeit wird der Gasstrom durch Umstellen von Drehventilen in entgegengesetzter Richtung durch die Wärmespeicher und den Ofen geführt

Schnitt AB.

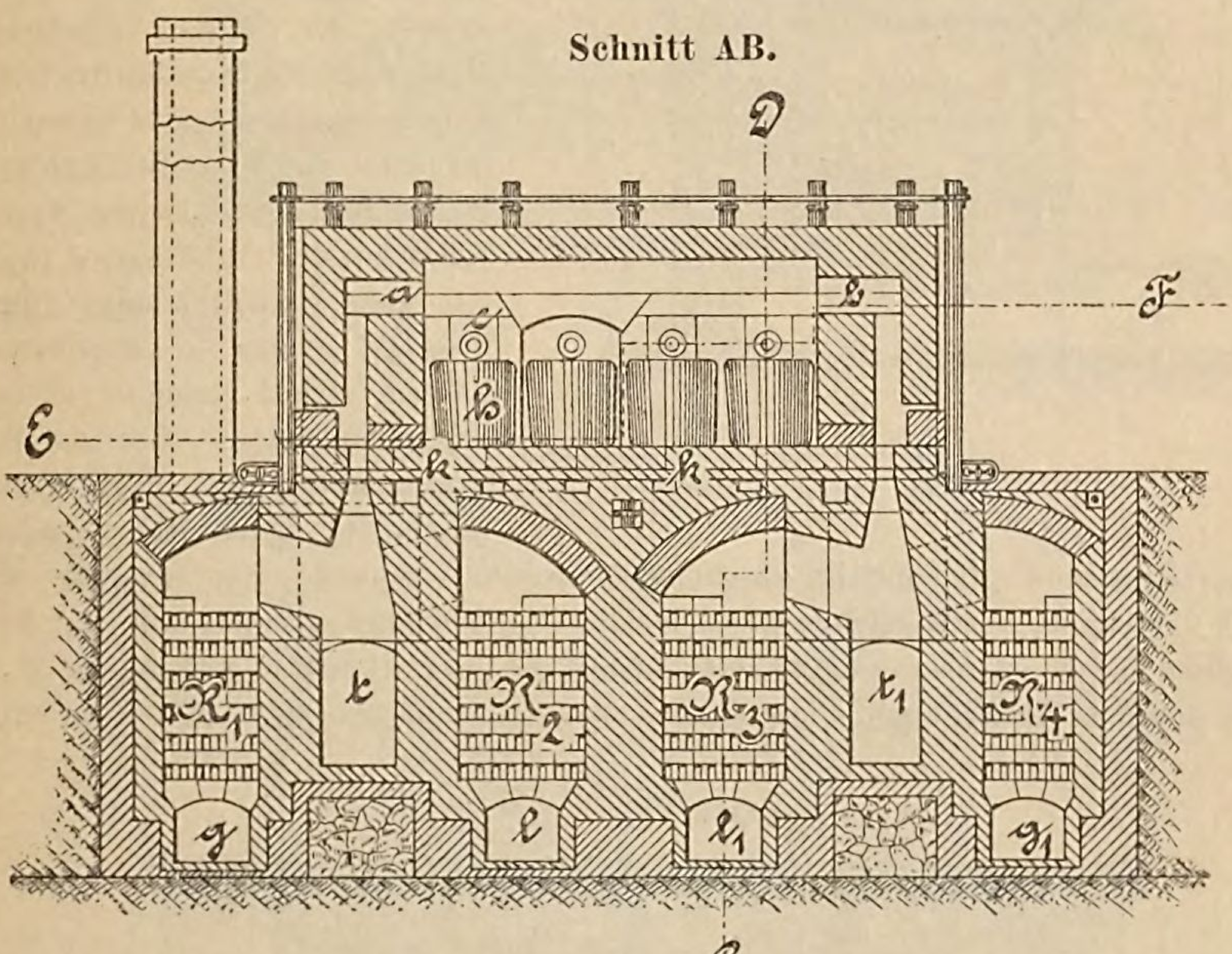


Fig. 58.

und so abwechselnd fort. Die Bänke, auf denen die Häfen stehen, werden durch Luftkanäle k, durch welche ein Schornstein kalte Luft ansaugt, gekühlt und dadurch geschont; cc sind die Arbeitslöcher, durch welche der Arbeiter Glas aus den Häfen schöpft. Das überlaufende und verspritzende Herdglas fliefst auf der geneigten Bank in die „Glastaschen" t und t_1, von wo es gesammelt wird.

Bei den Hafenöfen ist der Betrieb ein unterbrochener; gewöhnlich wird die eine Hälfte des Tages der Glassatz eingeschmolzen, die andere Hälfte wird der Inhalt der Häfen verarbeitet; diese werden dann sofort von neuem beschickt. Für den Grofsbetrieb noch geeigneter sind die Wannenöfen, Flamm-

öfen, welche ein oder mehrere grofse Wannen bilden, in denen das Glas geschmolzen wird, ohne die kostspieligen Häfen, welche ein ununterbrochenes Verarbeiten gestatten und noch weniger Brennstoff verbrauchen als die Hafenöfen. Die schon früher patentierten Wannenöfen sind ebenfalls erst durch F. Siemens lebensfähig geworden und sind heute nicht nur für gewöhnliches Flaschenglas, sondern auch für weifses und feineres gefärbtes Hohl- und Tafelglas im Betrieb. Die Hauptschwierigkeit war, die Sohle und Wände der Wanne genügend widerstandsfähig gegen den Glasflufs zu machen; dies erreichte Siemens durch gute Kühlung von aufsen, so dafs die Wanne selbst nur mit zähflüssigem, nicht mit dem weifsglühenden dünnflüssigen Glase in Berührung kommt. Die Figuren 61, 62 und 63 geben einen Siemensschen Wannenofen, mit drei Abteilungen, in denen drei verschiedene Glassorten gleichzeitig geschmolzen werden können. Generatorgas und Luft treten bei a ein, ziehen über der halbkreisförmigen Wanne hin und entweichen bei b, oder in umgekehrter Richtung. Die Glassätze werden bei d in jede der drei Abteilungen eingetragen, schmelzen und fliefsen nach den Arbeits-

Schnitt CD.

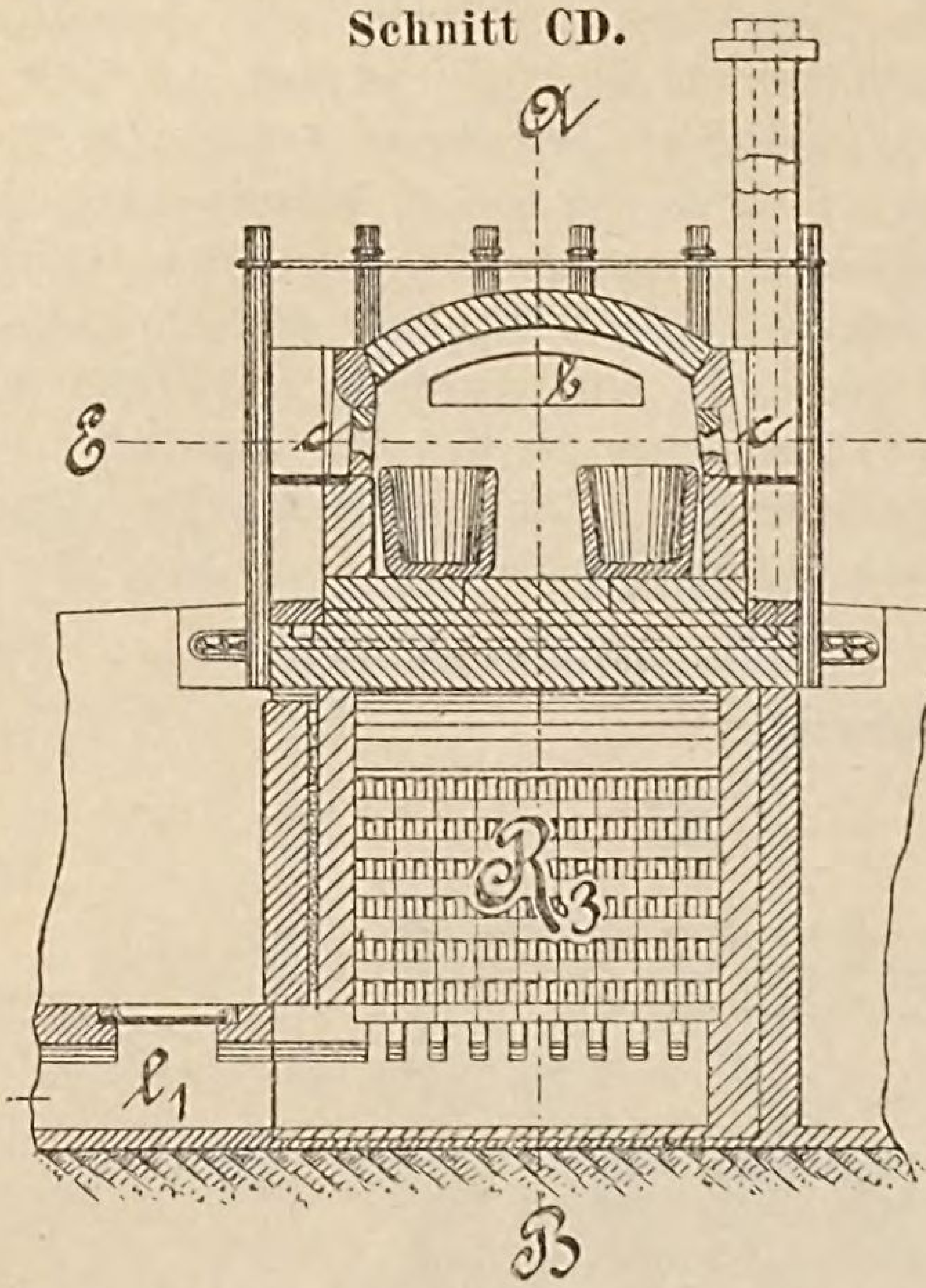


Fig. 59.

Schnitt EF.

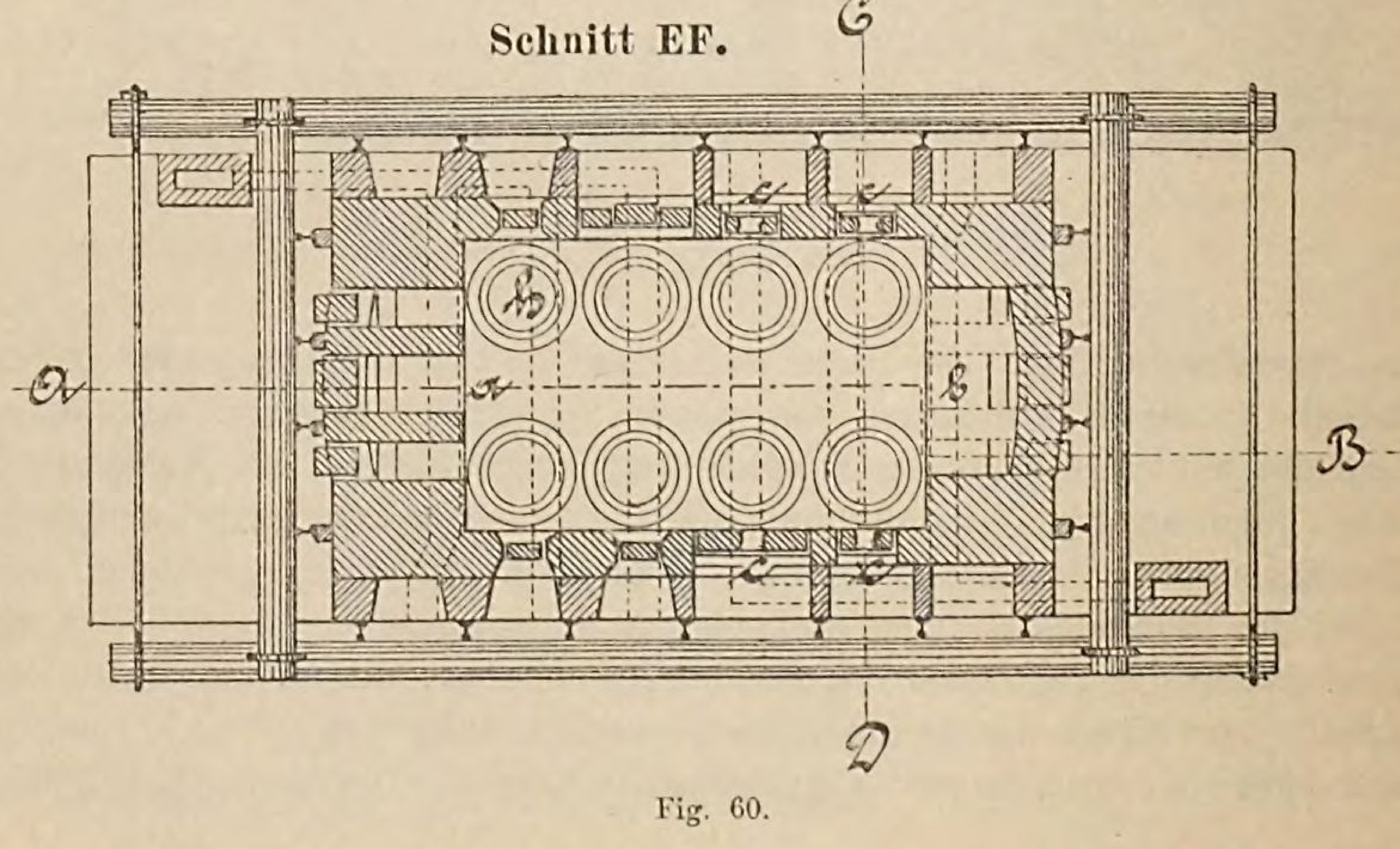


Fig. 60.

öffnungen c hin, wo ununterbrochen herausgeschöpft wird. Durch die Luftkanäle k wird die Sohle, durch k_1 und k_2 werden die Querwände gekühlt. In der Mitte der Abteilungen ist die Temperatur am höchsten, dort ist das

Schnitt ABCD.

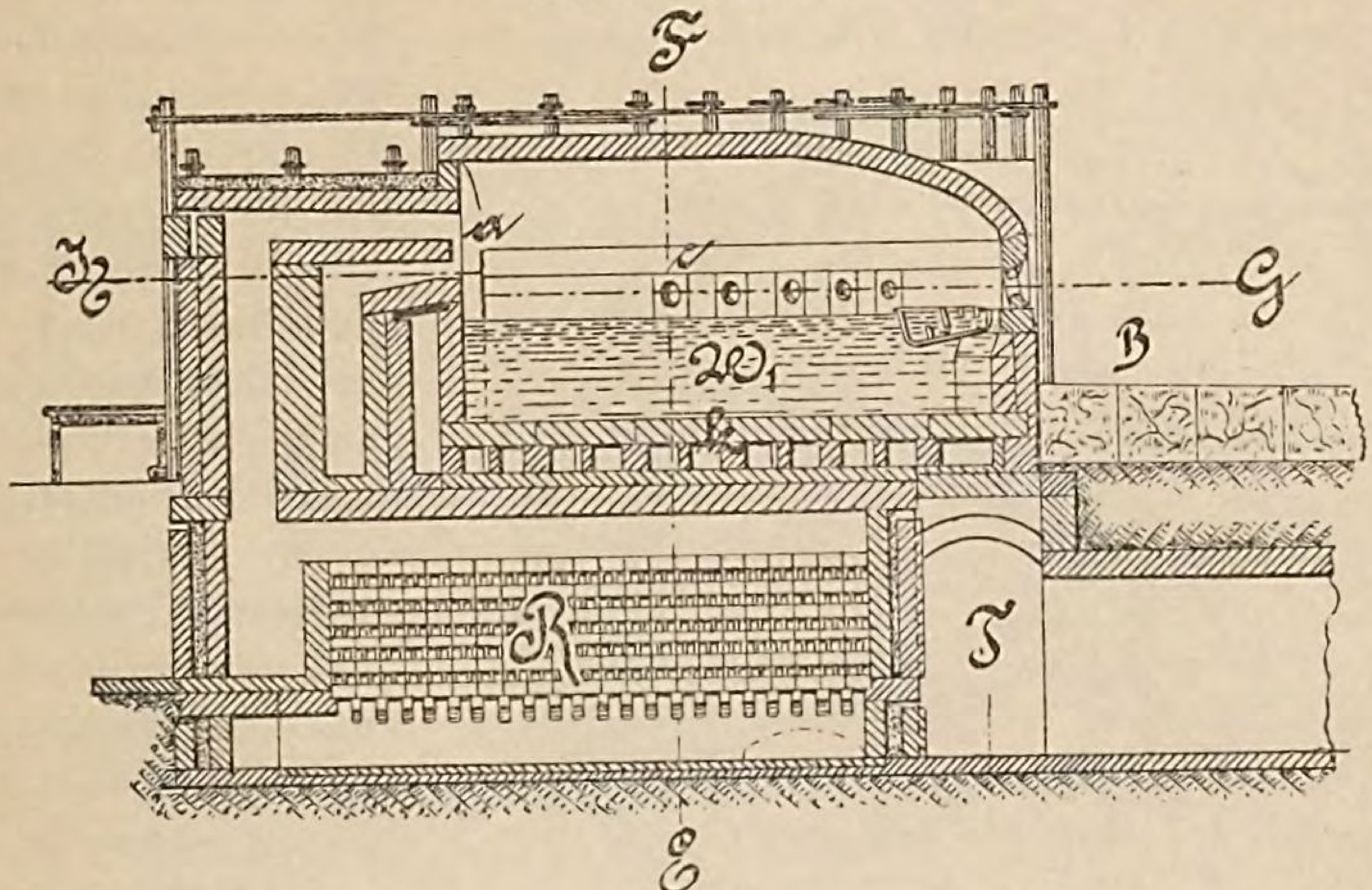


Fig. 61.

Schnitt EF.

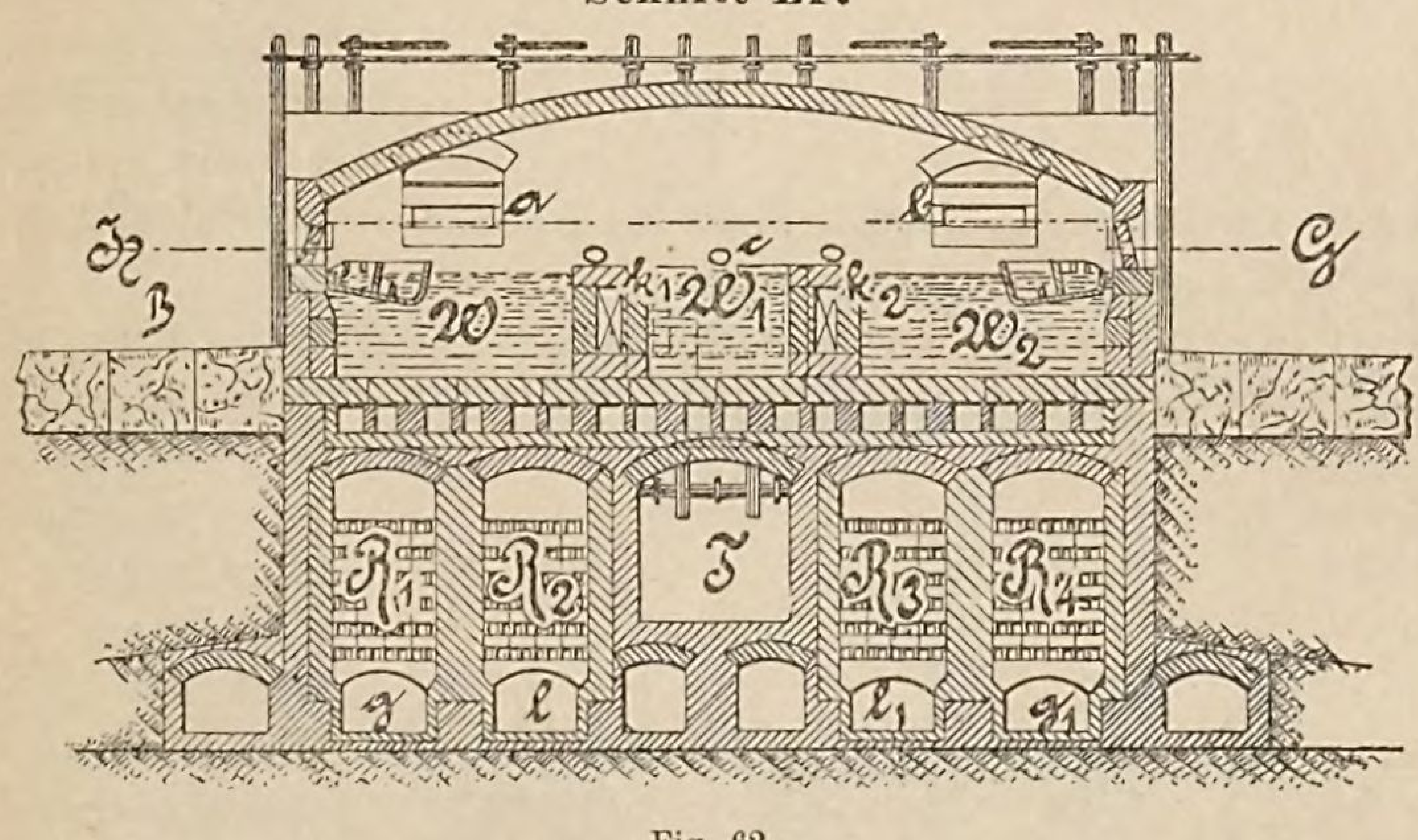


Fig. 62.

Glas dünnflüssig, Gasblasen entweichen und der Fluſs läutert sich; vor den Arbeitsöffnungen wird die Temperatur niedriger gehalten, durch die Arbeitslöcher und stärkere Kühlung der Sohle, so daſs das Glas die zum Formen geeignete Zähflüssigkeit bekommt. Die vor den Arbeitsöffnungen eingesetzten Schiffchen von Chamotte haben den Zweck, die Läuterung zu vervollständigen; die Glasmasse staut sich an deren, einen zusammenhängenden Bogen bildenden, Rändern und gelangt durch die Querwände des Schiffchens, in Wellenlinien auf- und absteigend, zu den Arbeitsöffnungen hin.

Verarbeitung des Glases. Das Formen des Glases geschieht durch Blasen, Pressen, Blasen und Pressen, Kneifen, Ziehen und Gieſsen. Das anscheinend einfachste Gieſsen ist wegen der Zähflüssigkeit des nicht ganz weiſsglühenden Glases bis jetzt nur für ebene Platten üblich; geblasen werden die meisten Hohlgläser, ferner auch das weiſse Tafelglas für Fensterscheiben und billige Spiegel; das Pressen ist für massive Gegenstände, Stöpsel, Pfeffer- und Salzfäſschen, Teller etc. leicht, wird aber jetzt auch immer mehr für manche Hohlgläser, wie z. B. Biergläser angewendet. Flaschen mit erhabener Schrift und regelmäſsigen Flächen, neuerdings überhaupt fast alle Flaschen, werden in Formen, wenigstens Bodenformen, geblasen. Durch Ziehen formt man Glasstäbe und Röhren, sowie die feinste Glaswolle. Das Glas muſs zum Blasen etwas zähflüssig sein; man läſst deshalb bei Hafenöfen den Hafeninhalt durch Mäſsigung des Feuers ein wenig erkalten.

Schnitt GH.

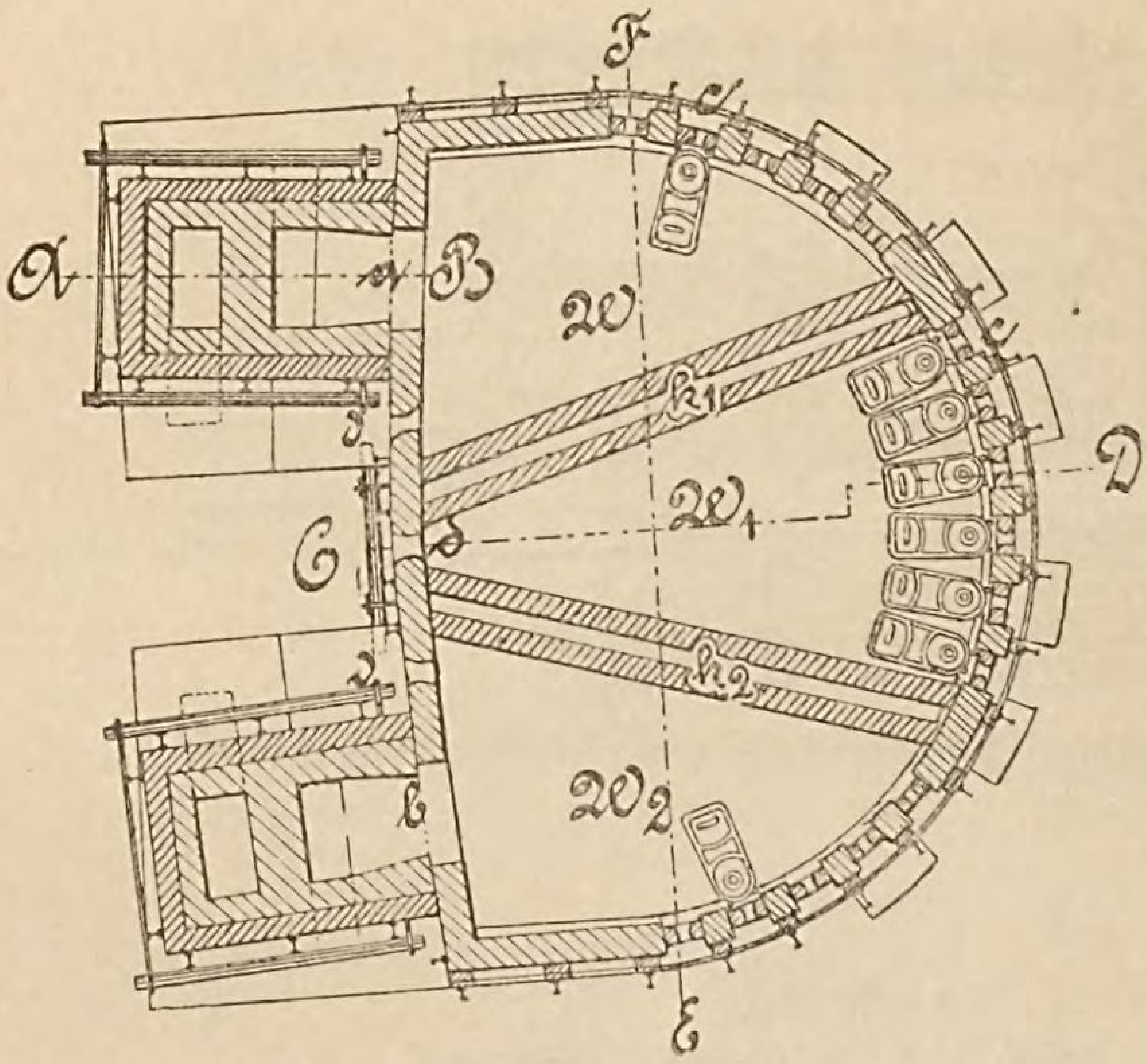


Fig. 63.

Das Glasblasen erfordert eine groſse Gewandtheit und Übung, oft auch groſse physische Kraft und gute Lunge. Das Hauptwerkzeug des Glasbläsers ist die „Pfeife“, eine 1—1½ m lange Eisenröhre, vorn mit Mundstück, am anderen Ende mit Knopf zum Herausholen von Glas aus dem Hafen. Die Herstellung einer Weinflasche geschieht nach Fig. 64. Das durch wiederholtes Eintauchen in den Hafen an der Pfeife hängen gebliebene „Kölbchen“ („Posten“) a wird durch Drehen

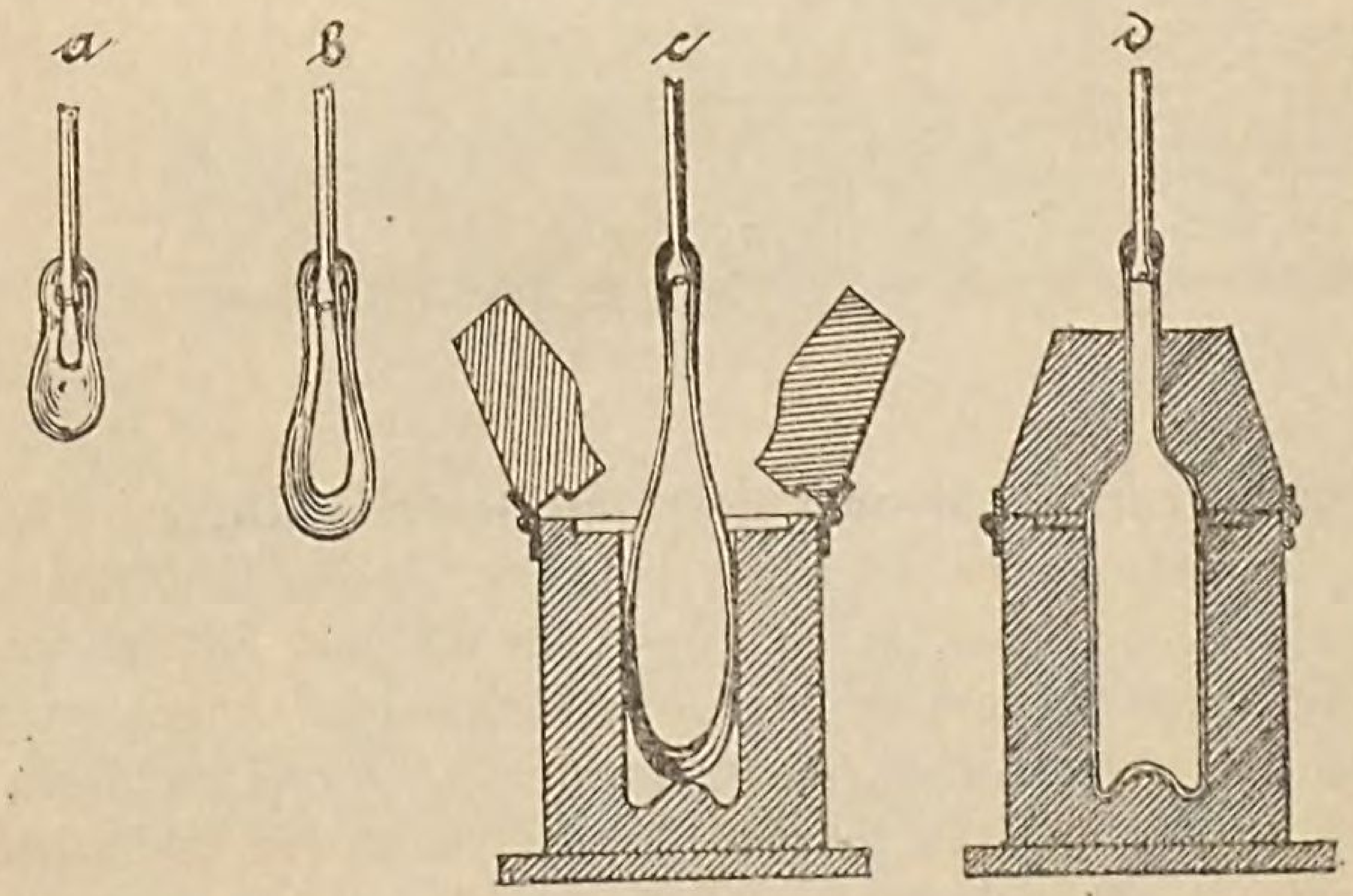


Fig. 64.

in einem gehöhlten Holzklotz („Motze") oder auf der „Marbelplatte" unter gleichzeitigem Hineinblasen symmetrisch gerichtet und in einer Eisengabel eingeschränkt, d. h. von der Pfeife mehr nach unten abgestrichen; durch Hängenlassen nach unten, Drehen und Hineinblasen erhält man die Birne b, dann c, welche unter Drehen in eine Metallform geblasen wird, deren bewegliches Kopfstück den Hals der Bordeauxflasche d giebt; bei Rheinweinflaschen ist dieses Kopfstück entbehrlich. Durch einen Druck mit dem Fufs wird die Form geöffnet, alsdann die Flasche mit der „Hülse" unten ergriffen, die Pfeife mittels eines Wassertropfens abgesprengt, und die wieder erhitzte Mündung nach Umlegen eines Glasfadens durch Drücken mit der „Formzange" geformt. Die fertige Flasche wandert zuletzt, auf der Gabel getragen zum Kühlofen, einem geheizten Flammofen, der wenn er gefüllt ist, geschlossen wird und mit den Gläsern ganz langsam innerhalb mehrerer Tage erkaltet. Ein Bläser („Meister") arbeitet stets mit einem oder mehreren Gehülfen zusammen, welche die Handlangerdienste besorgen, und kann in einer 9stündigen Schicht 500 Flaschen fertigstellen.

Die Herstellung eines Weinglases zeigt Fig. 65. An die aufgeblasene und unten abgeplattete Birne c wird der Fufs in mehreren Glasstückchen angesetzt, dann das Glas am Fufs an das „Nabeleisen", einem massiven Eisenstab, befestigt, die Pfeife abgesprengt und der Kelch aufgeweitet und beschnitten.

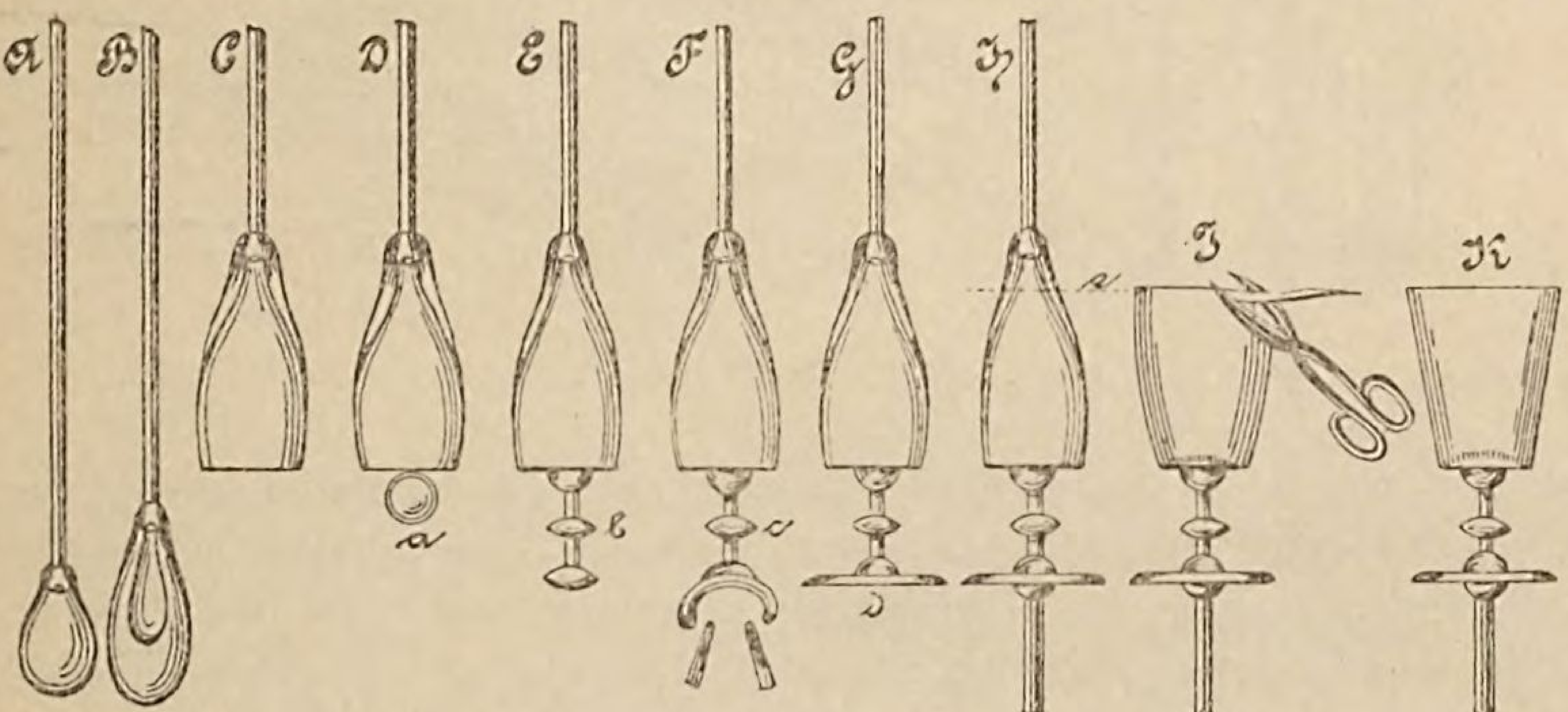


Fig. 65.

Das Blasen des Tafelglases, des „Walzenglases" für Fensterscheiben und kleinere Spiegel zeigt Fig. 66. Die längliche, aus sehr grofsem Kölbchen gewonnene Birne A wird durch Heben bis zur gewünschten Breite abgeplattet (B), dann durch Senken, Drehen, Schwenken und öfteres Weichmachen an der Ofenmündung zu einer Walze D aufgeblasen, dann wird die Spitze geöffnet (E) und erweitert (F), und die Walze von der Pfeife abgesprengt. Nach guter Kühlung im Kühlofen wird die Kuppe (Haube) mit einem glühenden Sprengeisen abgesprengt (G), die Walze H in der Längsrichtung aufgesprengt und im Streckofen gestreckt. Der Streckofen besteht aus drei Abteilungen, dem Vorwärmraum, Streckraum und Kühlkanal; letzterer wird durch abziehende Heizgase des Streckraums geheizt. Die langsam vorgewärmte Walze legt sich

im Streckraum, auf einer abgeschliffenen Chamotteplatte, der „Streckplatte“, erweichend auseinander, Fig. 66, J, und wird mit dem Poliereisen oder mit dem nassen Polierholz, welches elastisch über die glühende Fläche gleitet, geebnet und geglättet.

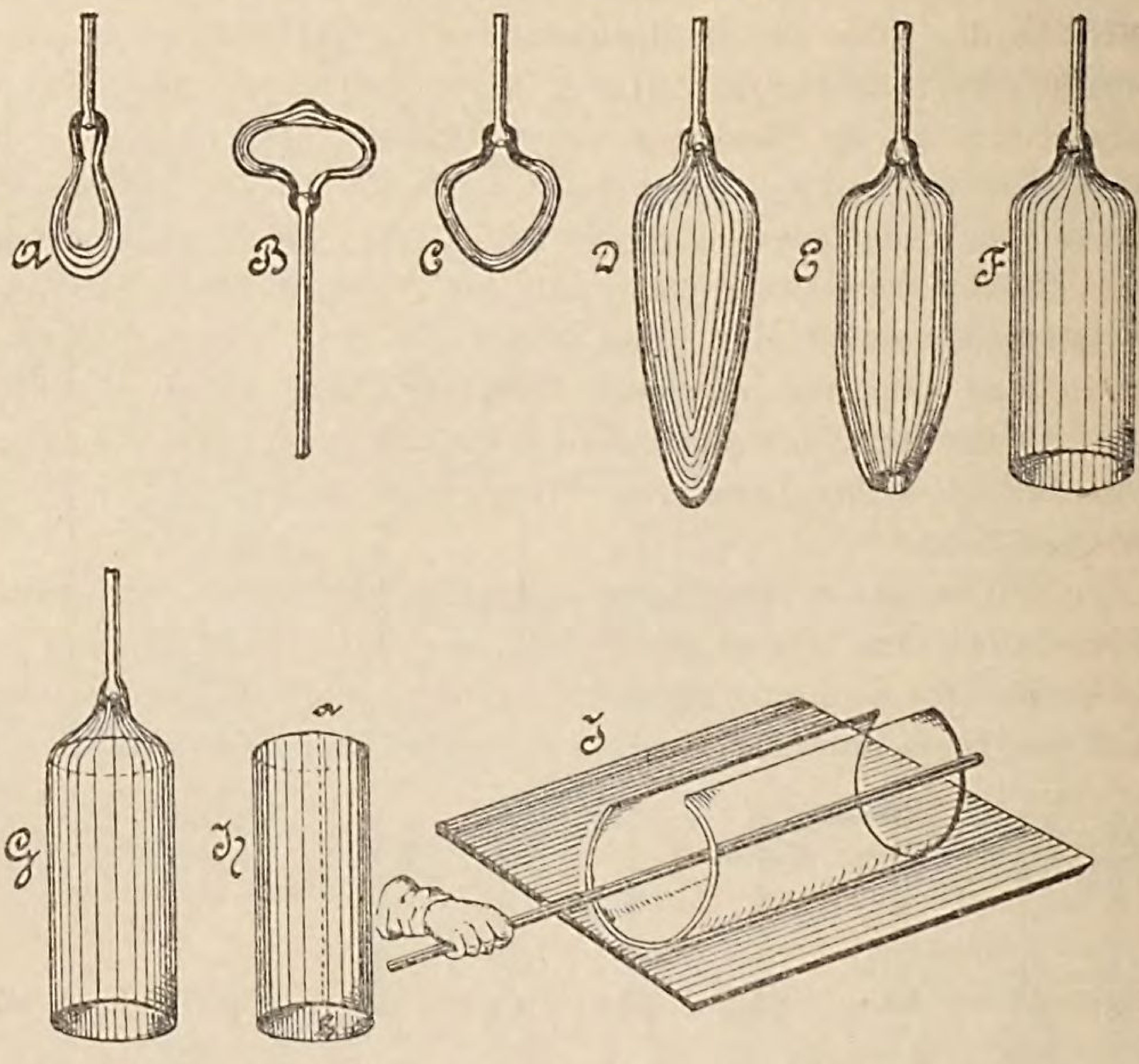


Fig. 66.

Die Tafel wird nun in dem Kühlkanal auf den Kühlstein geschoben und wandert, wenn sie starr ist, langsam durch den Kühlkanal. Die Kühlkanäle mit allmählich abnehmender Temperatur gestatten eine gute Kühlung binnen wenigen Stunden, während die alten Kühlöfen, welche mit dem heifsen Glas gefüllt geschlossen wurden, mehrere Tage zur Abkühlung brauchten.

Der geschickte Glasbläser vermag sehr grofse Glasmassen, Walzen von 1 m und mehr Länge, vor der Pfeife zu behandeln; dabei nimmt er zur Schonung der Lunge oft Wasserdampf zum Aufblasen zu Hülfe, indem er einige Wassertropfen durch die Pfeife in das Glas einführt und die Mündung verschliefst; oder er führt verdichtete Luft mittels Schlauchhahnes ein.

Vermutlich werden die Tage des über 5 Jahrtausende alten Glasbläsers bald gezählt sein. Ashley stellt Hohlglas her durch Ausfüllen des dünnflüssigen Glases mit Kellen, Eingiefsen in Formen und Aufblasen mit Prefsluft. Schon jetzt besitzt eine solche Vorrichtung die Leistungsfähigkeit des Glasbläsers und ist noch weiterer Vervollkommnung fähig, was beim Bläser nicht mehr möglich ist.

Mondglas. Ein nach ganz anderem Verfahren hergestelltes Tafelglas ist das Mondglas, auch Kron- (Crown-)glas genannt; früher sehr viel, jetzt noch

selten in England hergestellt. Die mit der Pfeife geblasene Kugel a, Fig. 67, wird abgeplattet und an die abgeplattete Fläche das Nabeleisen geheftet (b); nach Absprengung der Pfeife wird die Pfeifenseite vor der grofsen Mündung des Ofens erweicht und das Ganze um das horizontale Nabeleisen als Achse in rasche Drehung versetzt, wodurch sich durch Centrifugalkraft zunächst die Krone c, dann die kreisförmige, vollkommen ebene Scheibe d bildet, nur in der Mitte mit einer Verdickung, dem „Ochsenauge". Aus der Scheibe von $1^1/_2$ m Durchm. schneidet man Tafelglas halbmondförmig um das Ochsenauge heraus, letzteres verwertete man früher zu „Butzenfenstern". Heute ist dieses Ochsenauge, trotz dem Wiedererwachen altdeutscher Einrichtungen, nicht mehr verwendbar, überhaupt gestattet das Walzenglas eine weit bessere Ausnutzung und hat, seitdem die Streckvorrichtungen ein sehr ebenes Tafelglas liefern, das teure Mondglas fast ganz verdrängt. Das Mondglas besitzt schönen Glanz und kann in höchst dünnen, ganz gleichmäfsigen Scheiben hergestellt werden, wie sie z. B. für Deckgläser für Mikroskope erforderlich sind.

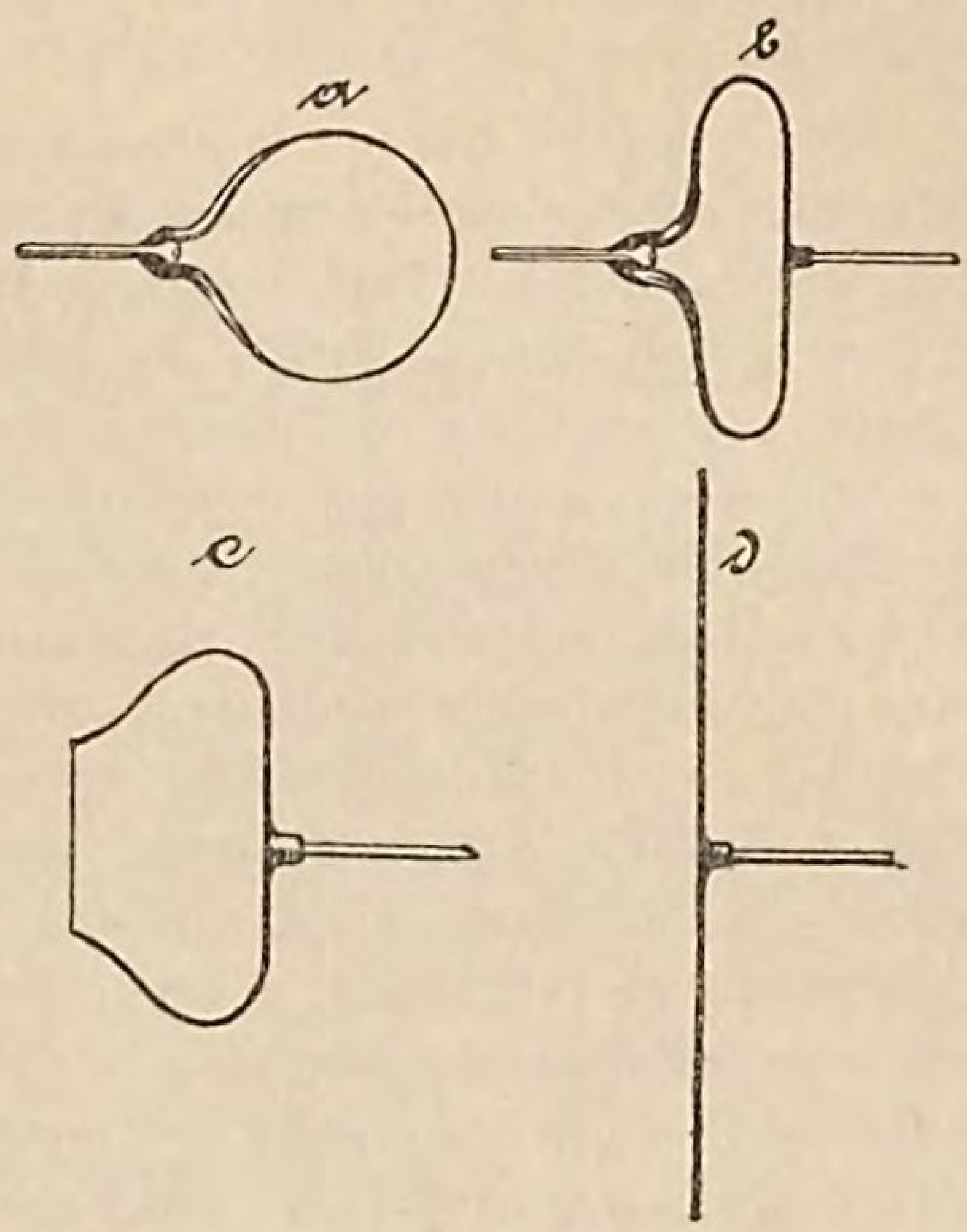


Fig. 67.

Gewellte oder gerippte Scheiben werden zwischen Platten oder Walzen geprefst. Eisglas wird hergestellt durch Bestreuen der halbfertigen Gegenstände mit Glassplitter, oder durch Eintauchen in Wasser, und weiteres Verarbeiten. Viel Hohl- und Prefsglas wird geschliffen; die durch Pressen oder Blasen in Formen roh gebildeten Flächen und Figuren werden durch Schleifen regelmäfsig geformt und poliert; man schleift zunächst „matt" durch Andrücken an einen rotierenden Sandstein, oder an Kupfer- oder Holzscheibchen, welche mit Sand und Wasser oder mit Schmirgel und Erdöl bestrichen werden; die mattierte undurchsichtige Fläche wird dann mit feinstem Eisenoxyd (Polierrot) durchsichtig und glänzend poliert. Die weichen Bleigläser (Krystallgläser) sind am leichtesten zu schleifen. In ähnlicher Weise werden auch die feinsten Zeichnungen durch rotierende Scheibchen in Glas eingraviert. Ebenso werden feinere Tafelgläser und Spiegel, die durch Blasen und Strecken nicht vollkommen geebnet werden können, geschliffen wie das gegossene Glas.

Giefsen des Glases. Gröfsere Glasscheiben, wie sie besonders zu Schaufenstern und gröfseren Spiegeln Verwendung finden, können nur durch Giefsen des Glases hergestellt werden. Man verwendet dazu das feinste, farblose, aus sehr reinen Rohstoffen geschmolzene Kalk-Natronglas, seltener Kalk-Kaliglas; die Herstellung desselben ist mit dem

steigenden Bedürfnis nach Licht und Glanz in raschem Zunehmen begriffen. Deutschland besitzt sechs grofse Spiegelglasfabriken: in Stolberg (Münsterbusch) und Herzogenrath bei Aachen, Schalke in Westfalen, Freden bei Göttingen, Altwasser in Schlesien und Mannheim; in Frankreich ist altberühmt das seit fast 200 Jahren bestehende St. Gobain im Dep. Aisne.

Die Rohstoffe werden in offenen sehr dickwandigen Häfen im Siemensschen Hafenofen eingeschmolzen und geläutert, die geringe Menge Galle wird oben abgestrichen, der mit Falz versehene Hafen durch grofse auf Schienen laufende Krahne mittels Zange seitlich aus dem Ofen herausgehoben, zum Giefstisch befördert und, nachdem er äufserlich gereinigt, auf dem Giefstisch ausgegossen. Der Giefstisch besteht aus mehreren 15—20 cm dicken Gufseisenplatten, von der Länge des Giefstisches, die vollkommen eben und horizontal neben einander gelegt und abgeschliffen sind, zusammen von 4—6 m Seitenfläche; früher wandte man sehr kostspielige Gufseisen- oder Bronzeplatten aus einem Stück an, im Wert bis 100 000 Mk.; dieselben waren weniger gut als die viel billigeren zusammengesetzten Gufseisenplatten, weil sich die eine Platte, durch den Gufs erhitzt, in der Mitte wölbt und dort das Glas dünner wird; um das Werfen vollkommen zu verhindern, müssen die Platten sehr dick sein. Über die ausgegossene zähflüssige Glasmasse — das Abpassen des richtigen Zähflüssigkeitsgrades ist wichtig — fährt sofort eine hohle Gufseisenwalze, die ganze Breite des Giesstisches bestreichend; Randleisten bestimmen die Dicke der Scheibe. Die noch weiche Scheibe wird sofort in den an den Giefstisch anschliefsenden Kühlofen geschoben, und der glühende Hafen in den Ofen zurückgebracht.

Die Kühlöfen sind weite, niedrige, gemauerte, zur Aufnahme von 4—6 Scheiben bestimmte Räume, die mit Gas auf die Temperatur der erstarrenden Scheibe geheizt werden. Die Sohle besteht aus lose in Sand gesetzten Chamottesteinen, welche nach jedesmaligem Gebrauch wieder eben gerichtet werden, mit Sand bestreut, so dafs sich die Scheibe beim Abkühlen frei zusammenziehen kann. Nach dem Einführen der Scheibe wird der Ofen fest verschlossen, so dafs er binnen 4 Tagen langsam erkaltet. Der Giefstisch kann auf Schienen vor jeden Kühlofen vorgefahren werden.

Die Gufsscheiben sind zunächst auf beiden Seiten uneben, unten vom Sand körnig, oben von der Walze wellig; sie werden auf beiden Seiten eben geschliffen, wobei sie etwa die Hälfte ihrer Dicke verlieren, so dafs z. B. eine 7 mm-Scheibe 14 mm dick gegossen werden mufs. Das Schleifen besteht in Mattschleifen und Polieren. Zum Mattschleifen wird die Scheibe auf eine runde genau horizontal liegende Eisenplatte, die auf dem Schleiftisch ruht, mit Gips aufgekittet und der Schleiftisch von 6 m und mehr Duchmesser in Drehung versetzt (30 Drehungen in 1 Min.). Auf den Glasplatten rotieren zwei kleinere, an der unteren Fläche gerippte Gufseisenläufer, welche von dem rotierenden Schleiftisch angetrieben werden, während Sand, erst grober, dann feiner, zuletzt Schmirgel unter beständigem Wasserzuflufs dazwischen geworfen wird. Die Läufer werden anfangs schwebend gehalten, dann nach und nach auf den Schleiftisch niedergelassen. Das Klarschleifen und Polieren geschieht mit kleineren Läufern, Putzern mit Filz und Leder überzogen, welche die Scheibe mit Polier-

rot, natürlichem Eisenoxyd aus Bodenmais (Bayern), bearbeiten. Zuletzt wird die Scheibe mittels Diamant rechtwinklig beschnitten. Man stellt Scheiben von 4 × 6 Meter Fläche her; der Abfall dient für kleinere Spiegel, Thürbeläge etc. Für Eckfenster, Kupees etc. werden gebogene Spiegelscheiben durch abermaliges Erweichen der fertig polierten Scheiben in gehöhlten Eisenformen hergestellt.

B. Bleiglas und Glas für optische Zwecke.

Die Bleigläser zeigen eine noch gröſsere Verschiedenheit in der Zusammensetzung als die Kalkgläser; sie sind fast immer Blei-Kali-Gläser. Das Bleiglas wird auch Krystallglas genannt; das für optische Zwecke dienende, sehr bleireiche, stark lichtbrechende Glas heiſst Flintglas; das für künstliche Edelsteine dienende nennt man Straſs. Das Bleiglas ist teurer als Kalkglas.

Zusammensetzung von Blei- und optischen Gläsern:

	SiO_2	K_2O	Na_2O	PbO	Al_2O_3	Mn_2O_3	As_2O_5
1. Normales Bleiglas $6SiO_2$, K_2O, PbO	53,4	13,8	—	32,7	—	—	—
2. Krystallglas (englisch)	51,9	13,7	—	33,3	—	—	—
3. Krystallglas (Ehrenfeld)	56,0	12,1	0,6	31,2	—	—	—
4. Flintglas (Jena, gewöhnliches) .	47,6	6,0	0,5	46,7	—	0,05	0,2
5. Flintglas (Jena, schweres) . . .	28,4	2,5	—	69,0	—	0,04	0,1
6. Straſs (nach Dumas)	38,2	7,8	—	53,0	1,0	—	—
	B_2O_3					ZnO	
7. Borat-Flintglas (Jena)	54,5	—	3,0	18,5	12,0	12,0	
	P_2O_5	B_2O_3	K_2O	BaO		MgO	
8. Phosphat-Crown-Gläser (Jena)	70,5	3,0	12,0	—	10,0	4,0	0,5
9. Phosphat-Crown-Gläser (Jena)	59,5	3,0	—	28,0	8,0	—	1,5

Das Bleiglas ist vollkommen farblos, und besitzt namentlich nicht den grünlichen Stich des Kalkglases, weil die Rohstoffe eisenfreier sind und wegen des niedrigen Schmelzpunktes weniger Eisen aus den Häfen aufnehmen. Reines Bleisilicat ist schwach gelblich gefärbt. Das Bleiglas schmilzt bedeutend niedriger als Kalkglas, der Schmelzpunkt sinkt mit Zunahme des Bleigehalts; es ist viel weicher, und zwar nimmt die Härte mit Zunahme des Blei- und Abnahme des Kieselsäuregehalts ab; Bleiglas läſst sich daher leichter herstellen und leichter schleifen. Bleiglas kann aber bei gewöhnlicher Rostfeuerung nicht in offenen Häfen geschmolzen werden, weil Blei leicht reduziert wird und sich als graue Trübung ausscheidet; kann auch nicht vor der Lampe geblasen werden. Bleiglas besitzt hohen Glanz und Lichtbrechungsvermögen und schönen vollen Klang, daher seine Verwendung zu Schmuckgeräten und Weingläsern. Sein spec. Gewicht ist hoch, meist höher als 3; Normalbleiglas 1 (siehe oben) hat das spec. Gew. 3,04, bleireicheres ein höheres.

Kieselsäurereiches Bleiglas ist widerstandsfähig gegen Atmosphärilien und Säuren; nach Schwarz löst Salzsäure unter den S. 199 angegebenen

Bedingungen vom Normalglas 1) 0,36 % auf; vom Glas $5SiO_2$, K_2O, PbO: 1,7 %. Die bleireichen Gläser werden leichter angegriffen.

Halbkrystall nennt man Gemische von Blei- und Kalkglas, deren Eigenschaften in der Mitte zwischen beiden stehen. Gröfsere Härte und höheren Schmelzpunkt erhält Bleiglas durch Einführung von Zinkoxyd; auch Wismut und Tallium können Blei ersetzen. Borsäure erniedrigt den Schmelzpunkt, aber auch die Haltbarkeit.

Das Blei wird am liebsten als eisenfreie Mennige Pb_3O_4 angewandt; seltener als Glätte, PbO, welche oft metallisches Blei enthält und dadurch Trübung erzeugt, während Mennige umgekehrt oxydierend wirkt, klärt und entfärbt. Ein gewöhnlicher Satz für Bleikrystall ist: 3 Teile weifser Sand, 2 Teile Mennige und 1 Teil reine Pottasche, entsprechend einer Zusammensetzung von 53,8 % SiO_2, 11,1 % K_2O, und 35,1 % PbO. Geformt wird Bleiglas durch Blasen vor der Pfeife, durch Giefsen und durch Pressen, wie Kalkglas. Es dient zur Herstellung von geschliffenem Hohlglas, Flaschen und Tringläsern, für Lüster, Geräte und Schmucksachen.

Aufsergewöhnliche Sorgfalt erfordert die Herstellung optischer Gläser, namentlich von Linsen zu astronomischen und photographischen Zwecken. Die „achromatischen“ Linsen sind zusammengesetzt aus bleifreiem „Kronglas“, d. i. ganz wasserhelles Kalk-Kaliglas (auch „böhmischer Krystall“ genannt), und bleihaltigem „Flintglas“. Letzteres besitzt neben starkem Brechungsvermögen auch starkes Lichtstreuungsvermögen, und erzeugt Bilder mit stark farbigen Rändern. Man verbindet deshalb eine konvex geschliffene Kronglaslinse von relativ geringerem Streuungsvermögen mit einer konkaven Flintglaslinse, so dafs die Streuung, nicht aber die Brechung aufgehoben wird. Eine Hauptschwierigkeit bei der Herstellung von Linsen liegt in dem Schmelzen eines Glasflusses von durchaus gleichmässigem Lichtbrechungsvermögen, ohne Schlieren, Knoten, Streifen und Blasen, in der vollkommenen Läuterung und Verhinderung einer Trennung in verschieden schwere Silicate während der Abkühlung, was um so schwieriger wird, je schwerer das Glas schmilzt. Setzt man zur Erniedrigung des Schmelzpunktes Borsäure zu, so zeigt das Glas Neigung zum Erblinden an der Luft. Nach dem Verfahren von Guinand, Fraunhofer[1]) und Bontemps wird der Glasflufs nach dem Schmelzen im Hafen gerührt, wozu ein hineingetauchter, mittels eines Eisenstabes hin- und herbewegter Thoncylinder dient; das Rühren wird fortgesetzt, bis das Glas zäh wird. Dann läfst man möglichst rasch erstarren, gewöhnlich durch Herausnehmen des Hafens aus dem Ofen, und kühlt sorgfältig im Hafen weiter ab. Dann wird der Hafen zerschlagen; nach dem Abschlagen und der Aussonderung von Schlacken und Ausschufs

[1]) Die berühmten Fraunhoferschen Linsen hatten über 20 cm Durchmesser.

werden geeignete Glasbruchstücke in Thonkapseln zum Erweichen erhitzt, dadurch linsenförmig gestaltet und zuletzt geschliffen. Man ist zufrieden, wenn $^1/_5$ der Schmelze brauchbar ist. Die letzte Abkühlung mufs sehr langsam geschehen, damit jede Spannung im Innern aufgehoben wird.

Seit 1884 stellen Abbé und Schott in Jena mit Zuhilfenahme anderer chemischer Stoffe, namentlich mit Borsäure, Phosphorsäure, Fluor, Zink- und Bariumoxyd optische Gläser her, welche günstigere Brechungs- und Streuungsverhältnisse besitzen, als die bisherigen Kron- und Flintgläser. Zusatz von Borsäure zum Flint, dessen Spektrum nach dem blauen Ende hin sehr ausgedehnt ist, bewirkt eine Verkürzung des Blau; Phosphorsäure erhöht dessen Brechung bei geringer Streuung; Zusatz von Fluor oder von Kalium zu Kronglas verlängert das blaue Ende des Spektrums, Kali unter Steigerung der Streuung überhaupt, Fluor unter Verminderung derselben. Leider bilden die Fluoride mit Kieselsäure flüchtiges Fluorsilicium, so dafs deren Einschmelzen sehr schwierig ist. Thonerde, Zinkoxyd, Baryt erhöhen die Widerstandsfähigkeit der Borat- und Phosphatgläser, doch sind diese Mischungen nur innerhalb enger Grenzen zu Glas zu schmelzen; es tritt leicht Entglasung ein. Auch kieselsäurefreie Borat- und selbst Phosphatgläser werden erzeugt (No. 7, 8 und 9 S. 215).

Strafs, das zur Herstellung künstlicher Edelsteine dienende Bleiglas, aus reinsten Rohstoffen (z. B. gepulvertem Bergkrystall) geschmolzen, nach dem Erfinder Strafser (um 1790) benannt, besitzt ein um so höheres Lichtbrechungsvermögen, je bleireicher es ist; mit der Zunahme des Bleies nimmt aber die Härte sehr ab, so dafs diese künstlichen Edelsteine sich bald abnutzen und von den echten durch geringere Härte leicht zu unterscheiden sind. Ungefärbt giebt Strafs Diamant; Topas wird durch Gold, Rubin durch Mangan und Gold, Smaragd durch Kupfer und Chrom, Saphir durch Smalte etc. gefärbt, s. u.

C. Undurchsichtiges farbloses Glas.

Undurchsichtig wird Glas entweder durch Trübung der Masse oder durch Mattieren der Oberfläche.

a) Getrübtes Glas, Milchglas, für Lampenschirme, auch Lampenfüfse, Thermometerskalen etc. erhält man durch Entglasen, d. h. durch Krystallisieren fester Stoffe aus der im übrigen amorph und durchsichtig bleibenden Grundmasse. Man setzt zu dem Zweck Kryolith, Feldspat und Flufsspat, Zinnoxyd, Kalciumphosphat, auch viel Zinkoxyd oder Kieselsäure und andere Stoffe als Trübungsmittel dem Glasflufs zu. Früher wandte man vorzugsweise Knochenasche (daher „Bein-

glas") oder Bakerguano, 10—30 % an; an Stelle dieser etwas rötlich durchscheinenden Kalkphosphatgläser sind jetzt allgemein die mehr bläulich-weifsen Kryolithgläser getreten, oder die billigeren mit Flufsspat und Feldspat getrübten Gläser (Spatglas). Von diesen Fluorverbindungen, namentlich von dem letzteren Gemisch, genügen 10—20 % zur opaken Trübung; doch verflüchtigt sich bei zu langem Schmelzen Fluorsilicium. Die Trübungsmittel lösen sich klar im geschmolzenen Glasflufs auf und scheiden beim Erkalten Kryställchen aus, welche das Glas mehr oder weniger undurchsichtig machen. Je nach dem Grade der Trübung unterscheidet man Milch-, Opal- und Alabasterglas; letzteres wird auch durch Übersetzen kalkarmer Kaligläser mit Kieselsäure gewonnen. Zinnasche dient vorzugsweise zum Trüben von Bleigläsern und Email; auch Antimonsäure und Arsensäure trüben.

b) Mattiertes Glas. Das Mattieren der Glasoberfläche besteht in einer Erzeugung von Unebenheiten, welche das Licht unregelmäfsig zerstreuen. Das früher verbreitete Mousselinglas, matte erhabene Zeichnungen auf durchsichtigem Grunde darstellend, wird erhalten durch Malen von gepulvertem leicht schmelzendem Borat-Bleiglas, mit Gummi angerieben, auf durchsichtige Glastafeln und Einbrennen. Das gewöhnliche mattierte Fensterglas, oft gemustert und auch wohl Mousselinglas genannt, wird jetzt ausschliefslich, nach einer Erfindung von Tilghmann (1871), durch Aufblasen von Sand oder Schmirgel mittels eines Luftstromes (Sandstrahlgebläse) auf das Glas erzeugt, dessen Oberfläche dadurch in kürzester Zeit mit unregelmäfsig kleinen Vertiefungen erfüllt und matt, event. durchlöchert wird. Unter dem Mikroskop sind die kleinen Vertiefungen mit muscheligen Bruchflächen deutlich zu erkennen. Durch teilweises Bedecken des Glases mit Schutzdecken aus Thon oder Papier erhält man gemusterte Gläser.

Feinere Zeichnungen werden auf Glas mit Flufssäure oder mit Fluoriden eingeätzt. Man bedeckt das Glas mit einer dünnen Wachsschicht und zeichnet, das Glas blofslegend, hinein; oder besser und rascher druckt man die Zeichnung mit einer der Flufssäure widerstehenden Druckfarbe (Asphalt mit Wachs und Terpentinöl), und klebt sie nach Art der Abziehbilder auf das Glas auf. Man unterscheidet Klarätzen und Mattätzen. Das Klarätzen, d. h. Vertiefen der Glasfläche ohne Mattierung, geschieht mit flüssiger verdünnter Flufssäure; dieselbe löst das Glas gleichmäfsig auf, die Kieselsäure in Fluorsilicium, die Basen in Fluoride überführend; das Fluorsilicium zersetzt sich mit Wasser bezw. den Fluoriden zu Kieselfluorwasserstoffsäure bezw. Kieselfluormetallen und Kieselsäurehydrat, welche fortgewaschen werden:

$$3SiF_4 + 3H_2O = 2(SiF_4, 2HF) + SiO_3H_2.$$

Das Mattätzen geschieht durch Auftragen eines Gemisches von

Flufsspat und konz. Schwefelsäure auf das Glas, oder besser durch die mit Salzen versetzten und angesäuerten Lösungen der Fluoralkalien, z. B. eine Lösung von 250 KHF_2, 140 SO_4K_2, 250 konz. Salzsäure auf 1000 Wasser. Die Mattierung entsteht hier durch die auf der Glasoberfläche ausgeschiedenen Kieselfluoralkalien bezw. -calcium, deren charakteristische Kryställchen man unter dem Mikroskop beobachten kann; die Schwerlöslichkeit derselben wird durch Zusatz von Salzen (SO_4K_2) zur Ätzflüssigkeit erhöht; je konzentrierter diese, desto feiner die Mattierung. Die feinsten Zeichnungen, matte Figuren oder Linien, werden auf Glas durch Gravieren, d. h. Schleifen mittels rotierender Metall- oder Holzscheibchen und Schmirgel (s. S. 213) hergestellt.

D. Gefärbtes Glas.

Gefärbte Gläser erhält man durch Auflösen der Oxyde mancher Schwermetalle im Glasflufs, wodurch gefärbte Silicate entstehen, oder durch Auflösen von regulinischen Metallen: Au, Ag und Cu, welche sich in kleinen Mengen in Glas klar lösen, mit diesem in der Regel farblos erkalten, aber beim Wiedererwärmen Färbungen erzeugen (Anlauffarben). Man färbt das Glas durch die ganze Masse oder nur oberflächlich; letzteres kann geschehen durch Auftragen färbender Stoffe auf farbloses Glas und Einbrennen (Glasmalerei), oder durch Überfangen; das Überfangen besteht in einem Überziehen des farblosen Glases mit einem gefärbten, indem man z. B. eine halb aufgeblasene Glasbirne aus farblosem Glase in ein gefärbtes Glas taucht und mit diesem weiter verarbeitet, oder umgekehrt. Das Überfangen wird angewendet, wenn die Färbung nur in grofser Intensität erzeugt werden kann (z. B. beim Kupferrubin), oder da, wo man durch teilweises Wegschleifen der färbenden oder der nicht färbenden Oberfläche Figuren erzeugen will. Die Färbung eines Glases ist aufser von dem färbenden Stoff auch von der Zusammensetzung des Glases und der Schmelztemperatur abhängig.

Grünes Glas. Das gewöhnliche, wenig ansehnliche Grün der ordinären Flaschen, das Flaschengrün, rührt her von kieselsaurem Eisenoxydul. Die Zusammensetzung der gewöhnlichen grünen (und braunen) Weinflaschen weicht oft sehr erheblich von der weifser Gläser ab; jene enthalten z. B. 58—66 % SiO_2, 18—26 % CaO, 1—10 % Al_2O_3, nur 3—7 % Alkali, 1—8 % FeO und Fe_2O_3. Die Eisenoxyde erleichtern die Schmelzbarkeit, Thonerde und Kalk erhöhen die Widerstandsfähigkeit gegen saure Flüssigkeiten, welche bei Weinflaschen natürlich eine sehr grofse sein mufs. Eisenoxydsilicat färbt ebenfalls in der Regel bei hoher Temperatur grün, aber viel schwächer als das Oxydul; in

stärker basischen Gläsern, namentlich Bleigläsern, färbt es auch gelb bis braun, unter Umständen purpurrot.

Chromoxyd erzeugt, in sehr geringen Mengen im Glas gelöst, ein schönes, feuriges, etwas ins Gelbe spielendes Grün; es wird meist als Kaliumbichromat dem Glassatz zugemischt. Wenn das Chromoxyd beim Erkalten zum Teil herauskrystallisiert, so entsteht das schöne Chromaventuringlas, von mikroskopischen grünen Chromoxydkryställchen durchsetzt (s. Kupferaventurin).

Kupferoxyd erzeugt ein mattes Blaugrün. Schöne grüne Nüancen erzielt man durch Mischen von Chromoxyd mit Kupferoxyd, Eisengrün, bezw. mit Braunsteinzusatz, z. B. das Grün der alten Weingläser (Römer). Künstlichen Smaragd stellt man her durch Schmelzen von 100 Strafs mit 0,8 CuO und 0,025 Cr_2O_3. In kieselsäure- und alkalireichen Gläsern färbt Kupferoxyd himmelblau.

Blaues Glas wird fast immer mit Kobalt erzeugt, kieselsaures Kobaltoxydul besitzt ein äufserst intensives Färbevermögen, welches nur vom Gold übertroffen wird; 0,1 $^0/_0$ und weniger im Glas geben schon tiefes Blau. Kobaltblaues Glas ist bereits von den alten Ägyptern hergestellt. Gemahlenes Kobaltglas, wesentlich kieselsaures Kobaltoxydul-Alkali, mit 6 $^0/_0$ und mehr CoO, heifst Smalte; dieselbe wird ausgedehnt als Farbstoff verwendet und in Blaufarbenwerken (Sachsen) im grofsen hergestellt, früher aber mehr als jetzt, wo es durch Ultramarin sehr zurückgedrängt ist. Reines Kobaltoxyd färbt Natrongläser etwas violett, ein reines Himmelblau erhält man durch geringen Eisen- oder Kupferzusatz. Künstlicher Saphir wird aus 100 Strafs und 1,5 Smalte hergestellt; die opaken Türkise sind meist mit Kupferoxyd gefärbt.

Violett werden Gläser durch Braunstein gefärbt, Kaligläser blauviolett, Natrongläser rotviolett; das Manganoxydsilicat färbt viel weniger stark, als Kobaltsilicat, erst 6 $^0/_0$ Braunstein färben dünne Schichten undurchsichtig schwarzviolett. Manganoxydulsilicat ist farblos; Reduktionsmittel entfärben das Manganviolett. Künstlichen Amethyst erhält man aus 100 Strafs, 0,8 MnO_2, 0,5 Co_2O_3 und 0,02 Goldpurpur.

Braun und Braungelb färbt man Rheinweinflaschen durch viel Braunstein und Eisenoxyd; eisenreiche Gläser lassen sich mit Braunstein nicht entfärben, sondern werden gelb bis braun.

Schwarz, d. h. ein sehr tiefes Violett, Blau oder Braun (Hyalithglas) färbt man durch grofse Mengen Braunstein, Kobalt, Eisenoxyd oder Kupferoxyd, auch durch Basalt, Laven oder Hochofenschlacken. Die grauen Brillengläser enthalten Nickel, welches eine trübe graue, etwas rötlich durchschimmernde Färbung giebt.

Gelb färben Schwefelalkalien, die man aus den Sulfaten durch Kohle, oder aus den Carbonaten durch Zusatz von Schwefel zum Glas-

flufs erhält. Durch solche Gläser werden z. B. Silbersalze noch besser gegen Licht geschützt, als durch die violettschwarzen Hyalithgläser. Getrübte gelbe Gläser erhält man durch antimonsaures Blei. Das schönste Gelb erzeugt metallisches Silber, welches sich im Glas in geringer Menge klar löst wie Gold und Kupfer, und beim Erwärmen auf Rotglut citrongelb färbt (Anlauffarbe). Man färbt silbergelb durch „Lasieren"; das farblose Glas, am besten Bleiglas, wird mit einem, Chlorsilber oder Silberoxyd oder metallisches Silber enthaltenden, Brei von Thon etc. bemalt und in Muffeln auf schwache Rotglut erhitzt; das Glas färbt sich mehr oder weniger tief gelb bis orangegelb; zu viel Silber erzeugt Trübung. Diese Technik eignet sich vortrefflich zur Glasmalerei und wurde im Mittelalter allgemein angewendet.

Ein schönes Kanariengelb mit grüner Fluorescenz erzeugt Uranoxyd, schon in sehr geringer Menge (Annagelb); wegen seines hohen Preises wird dies Gelb selten hergestellt. Ein grünliches Gelb erzeugt Schwefelcadmium (Kaisergelb).

Rotes Glas erhält man mit Kupfer oder Gold. Ein opakes rotes Kupferglas war bereits zur Römerzeit als Hämatinon bekannt; noch Neri zu Anfang des 17. Jahrhunderts kannte dessen Herstellung (Porporino), die später in Vergessenheit geriet, bis sie 1847 von Pettenkofer wieder aufgefunden wurde, nachdem 1824 Engelhardt die Darstellung eines durchsichtigen Kupferrubins gelehrt hatte. Beide Gläser sind durch metallisches Kupfer gefärbt bezw. getrübt, das durchsichtige Rubinglas enthält weniger als 1 %, Hämatinon mehr Cu. Man erhält diese Gläser durch Schmelzen von farblosem Glas, am besten Bleiglas, mit Kupferoxydul, Hammerschlag, auch Oxyd, unter Zusatz eines Reduktionsmittels: Eisenfeile, Eisenhammerschlag, Zinnfolie, auch Kohle. Die farblose Schmelze erstarrt, rasch erkaltend, farblos oder kupferoxydgrün, die rubinrote Färbung entsteht — schwierig — durch nachheriges langsames Erhitzen zum beginnenden Erweichen als „Anlauffarbe". Die Färbung läfst sich leicht nur in grofser Intensität herstellen, sodafs dicke Gläser undurchsichtig erscheinen würden; man wendet deshalb Kupferrubin in der Regel als Überfangglas an. Die Josephinenhütte in Schlesien stellt neuerdings ein schönes tiefrotes Massiv-Kupferrubinglas her durch Schmelzen von 2000 feinem Kies, 400 Mennige, 600 Pottasche, 100 Kalk, 20 Kalkphosphat, 20 Weinstein, 20 Borax, 9 Kupferoxydul und 13 Zinnasche; und Anlaufenlassen in Muffeln.

Mit mehr als 1 % Kupfer entsteht beim Erkalten zunächst farbloses oder grünes oder leberbraun getrübtes Glas, die Farbe geht aber durch nochmaliges Erhitzen auf Rotglut in opakes Rubinrot über, herrührend von mikroskopischen krystallinischen Körnern von metallischem Kupfer, in farbloser Grundmasse eingebettet. Durch besondere Schönheit aus-

gezeichnet ist das zu Schmucksachen verwendete Aventuringlas der Venetianer, noch heute in Murano und in der Josephinenhütte hergestellt, welches gröfsere mit dem blofsen Auge unterscheidbare, glänzende rote Krystallflitter (Oktaëder), 3 % und mehr, in braunroter Grundmasse enthält. Die Darstellung ist wesentlich dieselbe wie diejenige des Hämatinons, aber viel schwieriger; nur der Zufall liefert ein tadelloses Glas, was auch dem Glase den Namen gegeben hat. Nach Ebell bestehen diese Krystallflitter aus metallischem Kupfer, auch die Färbung des Rubins rührt nach ihm von gelöstem Kupfer, nach Anderen von Kupferoxydul her.

Ganz ähnlich wie Kupfer und Silber vermag metallisches Gold sich im Glas zu lösen, farblos und rubinrot. Das Goldrubin ist durch den Venetianer Neri und durch Kunkel (1630—1703) entdeckt. Kunkel wandte zum Färben Goldpurpur an, eine Verbindung von Goldoxyd mit Zinnoxyden, er hielt sein Verfahren sehr geheim; jetzt weifs man, dafs jede Goldverbindung Goldrubinglas giebt, aber die Herstellung hat ähnliche Schwierigkeiten, wie die des Kupferrubins. In der Regel erhält man beim Erkalten farbloses oder topasgelbes Glas, durch Wiedererhitzen bis zur Dunkelrotglut läuft es rot an, von der heifsesten Stelle beginnend, um immer satter rubinrot zu werden. $^1/_{10\,000}$ und weniger Gold genügen zur Färbung; erhitzt man zu lange, so trübt sich das Glas leberartig von ausgeschiedenen Goldkörnern. Goldrubin ist etwas blaustichiger, als Kupferrubin. — Blei wird ebenfalls metallisch von Glas gelöst, giebt aber keine Anlauffarben; das Glas bleibt entweder klar und farblos, oder trübt sich grauschwarz.

Auf eine ähnliche Ursache, wie die Anlauffarben, ist vielleicht die merkwürdige Thatsache zurückzuführen, dafs manche farblose oder grünliche manganhaltige Gläser im Sonnenlicht sich langsam gelb, rot bis violett färben.

Lüster, gelüstertes Glas, nennt man Glas (auch Porzellan) mit schillernder Oberflächenfarbe, welche man durch Aufbrennen einer Lösung von harzsauren Metalloxyden, „Resinaten“, in Lavendelöl in Muffeln erhält. Das Glas erscheint im durchfallenden Lichte fast farblos, im auffallenden in verschiedenen, meist rötlichgelben metallglänzenden Farben schillernd.

Irisierendes Glas, nicht gefärbt, wird erhalten durch Erhitzen eines farblosen Glases in Zinnchlorid- oder Salzsäuredämpfen, wodurch es oberflächlich angegriffen wird und das Licht irisierend zurückwirft, wie Perlmutter.

Email oder Schmelzglas nennt man farblose oder farbige, durchsichtige oder opake leicht schmelzbare Blei-Borsäuregläser, welche zum Belegen von Metallen, auch von Porzellan, Thonwaren und Gläsern dienen. Man stellt z. B. einen farblosen Flufs her aus 48,5 SiO_2, 39,4 PbO und 12,1 Kali und erhält aus 100 T. desselben mit 12,5 Borax und 12,5 Co_2O_3 ein blaues Email, mit 6,3 Borax und 12,5 CuO grünes Email, beide durchsichtig; mit Zusätzen von Zinnoxyd weifse bezw. farbige undurchsichtige Emailgläser. Die Herstellung von email-

lierten Gold-, Silber- und Kupfergeräten und -Schmucksachen ist von den Byzantinern. ebenso in China und Japan zu hoher Vollendung gebracht; zwischen aufgelöteten Metallstreifen (cloisons) wurden die einzelnen Schmelzgläser eingetragen und geschmolzen (Zellenschmelz, émail cloisonné); oder man gravierte in die Metallplatten vertiefte Gruben für die einzelnen Farben ein (Grubenschmelz, émail champlevé, Deutschland im Mittelalter). Später (Limoges, Venedig) überzog man die Metallplatten ganz mit einem Grund von Email, auf welchem man malte, womit die Kunst in die Porzellan- und Glasmalerei überging.

Email ist auch der Überzug der emaillierten Eisengeräte, deren Herstellung grofse Bedeutung hat (Deutschland hat etwa 60 Fabriken). Diese Glasur mufs bleifrei sein; sie besteht aus Feldspat, Kaolin, Quarz, Soda, Borax, Calciumphosphat, Zinnoxyd u. dergl., sie ist undurchsichtig. Auf die sorgfältig gereinigte Eisenfläche wird zunächst eine Grundmasse bei Dunkelrotglut festgebrannt, dieselbe haftet ohne zu schmelzen fest; dann werden mehrere Schichten schmelzender Glasurmasse darüber getragen. Das Brennen geschieht in eisernen Muffeln. Die Schwierigkeit liegt einmal in der ungleichen Ausdehnung der Glasur und des Eisens, so dafs sie bei raschem Erhitzen abspringen kann, vor allem aber in der nicht ganz zu beseitigenden Bläschenbildung in der Glasur, so dafs Wasser eindringt und Rost unter der Glasur erzeugt. welcher die Glasur absprengt.

Eine Kunst der alten Römer und des Mittelalters (Byzanz, Venedig) war die Glasmosaik, die Herstellung farbiger Bilder durch Zusammensetzen farbiger Glasstifte in einen kittenden Grund und nachheriges Abschleifen der Oberfläche. Von diesen Mosaiken sind viele in den altchristlichen und späteren Kirchen Italiens noch erhalten. Zu den Erzeugnissen der Venetianer zählen das Filigran- und Millefioriglas: Dünne farbige massive und hohle Glasstäbchen und Fäden werden zu Bündeln zusammengelegt und spiralig verdreht, ausgezogen, mit farbigem oder ungefärbtem Glase überzogen u. s. f.; auf dem Querschnitt erscheinen reizende Muster, blumenartige Gebilde, die zum Schmücken von Hohlgläsern, Briefbeschwerern, Stockknöpfen u. s. w. dienen.

Eine grofse Industrie bildet heute noch in Venedig die Herstellung von Glasperlen, welche in grofsen Massen nach Afrika etc. ausgeführt werden. Die den echten Perlen ähnlichen künstlichen werden jede für sich geblasen und innen mit einer matten „Perlenessenz“ überzogen, die aus den Schuppen des Weifsfisches bereitet wird. Die gewöhnlichen Glasperlen erhält man durch Zerschneiden farbiger Glasröhren und Abrunden der scharfen Kanten durch Erhitzen zum beginnenden Schmelzen in einer Kreide enthaltenden rotierenden Trommel.

E. Glasspiegel.

Die Glasspiegel stellte man früher ausschliefslich durch Belegen von Glasplatten mit Zinnamalgam, heute meist durch Versilbern her; ersteres ist wegen der die Arbeitsräume erfüllenden Quecksilberdämpfe eine gesundheitsschädliche Operation, und es werden die Amalgamspiegel namentlich in Fürth, dem Hauptplatz der Spiegelfabrikation in Deutschland,

immer mehr durch die Silberspiegel verdrängt. Das Licht wird von der spiegelnden Metallfläche, also der Hinterseite des Glases zurückgeworfen. Man nimmt zu den besseren Spiegeln möglichst farbloses, gegossenes oder geblasenes und eben geschliffenes Glas. Die Silberspiegel sind in spiegelnder Wirkung kaum von den Amalgamspiegeln zu unterscheiden, einen schwach gelblichen Schein des Ag verdeckt man durch bläuliches Glas. Der Lichtverlust beträgt bei den Amalganspiegeln 33 %, bei den Silberspiegeln nur 7 %. Die Silberspiegel sind viel billiger, aber wegen der Dünne der Metallschicht (welche das Licht blau durchläfst) weniger haltbar als Amalgamspiegel und namentlich empfindlich gegen H_2S; man überzieht sie (nicht die Amalgamspiegel) mit einer schützenden Firnifsschicht.

Amalgamspiegel. Auf einem vollkommen horizontalen und ebenen Belegtisch von Marmor, Schiefer oder Glas wird eine Stannioltafel ausgebreitet und Quecksilber erst darauf gerieben, dann mehrere Linien dick daraufgegossen. Nun wird die sorgfältig polierte und gereinigte Glastafel über das Quecksilber hingeschoben, ohne das Stanniolblatt zu berühren, und das auf Quecksilber schwimmende Glas, nachdem durch Neigen des Tisches der gröfste Teil des Quecksilbers abgeflossen ist, mit Gewichten beschwert, um den Rest desselben seitlich herauszudrücken. Das etwa 20—25 % Hg enthaltende Zinnamalgam haftet fest auf dem Glase; bei mehrwöchigem Aufrechtstehen des Spiegels fliefst noch ein Rest Quecksilber ab.

Die Silberspiegel bereitet man auf nassem Wege. Man übergiefst das gereinigte Glas mit einer, alkalisches Reduktionsmittel enthaltenden Silbernitratlösung; nach kurzem Stehen in der Kälte scheidet sich erst ein rötlicher oder schwarzer Niederschlag, dann ein glänzender Spiegel von metallischem Silber fest haftend auf dem Glase ab. Als Reduktionsmittel dienen Trauben- oder Milchzucker und Natronlauge, oder meistens Weinsäure und Ammoniak. Eine gebräuchliche Versilberungsflüssigkeit besteht z. B. aus a) Silberlösung: 10 g NO_3Ag werden in möglichst wenig NH_3 gelöst, der Überschufs des letzteren durch Silberlösung abgestumpft und auf 1000 ccm aufgefüllt; b) Weinsäurelösung: 20 g Seignettesalz und 20 g Rohzucker werden mit 4 g NO_3Ag in Wasser gelöst 1/2 Stunde gekocht, filtriert und zum Liter aufgefüllt. Unmittelbar vor dem Gebrauch werden gleiche Volume beider Lösungen gemischt. Nach der Entwickelung wird die Silberschicht vorsichtig trocken gewischt und mit Firnis überzogen.

Platinspiegel stellt man (selten) her durch Einbrennen von Platinchlorid, welches als Paste mit Borsäure und Lavendelöl aufgetragen wird. Vergoldete Spiegel erhält man auf nassem Wege mittels Goldlösung, ähnlich den Silberspiegeln, oder man versilbert gelbes Glas.

Thonwaren.

Litt.: Kerl, Thonwarenindustrie 1879. Bischof, Die feuerfesten Thone 1876. Seger, Abhandlungen in der Thonindustrie-Zeitung Jahrgang 1880—1892.

Thonwaren oder irdene Waren sind Waren aus gebranntem Thon, im Gegensatz zu Metall-, Holz- und Glaswaren; die Herstellung derselben heifst Töpferei oder Keramik. Die aufserordentlich verschiedenartigen Thonwaren: Porzellan, Steinzeug, Fayence, Majolika, Steingut, Töpfergeschirr, Terracotta, Ziegel, Röhren, Chamottesteine, Tiegel etc. enthalten sämtlich als Hauptbestandteil Thon, d. i. kieselsaure Thonerde, welcher mit Wasser geknetet formbar, plastisch ist und beim Brennen fest und hart wird.

Geschichtliches. Die Verarbeitung des Thons durch Formen und Brennen ist uralt. Gebrannte Ziegel sind in Ägypten vielleicht schon vor 12000 Jahren zu Bauten benutzt. Die antiken Vasen beweisen die hohe Vollendung der Keramik bei den alten Griechen und Etruskern. Nach der Völkerwanderung ging die Neubelebung der Kunsttöpferei von den Mauren aus, deren glasierte und bemalte Gefäfse von der Insel Majorka „Majolika" genannt wurden. Auch stellten die Mauren (Araber, Perser) gemusterte Fliesen für Fufsböden und Wände her. Später fafste die Kunsttöpferei in Italien festen Fufs, wo Lucca della Robbia im 15. Jahrhundert in Florenz seine Majoliken, mit undurchsichtigen Zinn-Bleiglasuren schön bemalt, schuf. Die Erzeugnisse der Stadt Faenza erhielten den Namen Fayence. Im 16. Jahrhundert kam die Majolika (Fayence) von Italien nach Frankreich (Palissy), Deutschland (Hirschvogel in Nürnberg) und Holland; die mit weifser undurchsichtiger Glasur überzogenen Waren Delffts, das chinesische Porzellan nachahmend, waren im 16. bis 18. Jahrhundert hochberühmt. — In Deutschland im 15. bis 17. Jahrhundert weit verbreitet waren die grauen Steinzeugwaren, hart gebrannt, mit Salzglasur, mit Kobaltblau bemalt und reich ornamentiert, namentlich zu altdeutschen Krügen im Nassauischen „Kannenbäckerland", bei Koblenz und in Flandern verarbeitet. Den Höhepunkt seiner Vollendung in Farbe und Form erreichte das Steinzeug, farbiges und weifses, durch Wedgewood in England um 1760.

Eine Epoche in der Keramik für Europa war die Entdeckung der Herstellung des Porzellans, welches schon seit Beginn unserer Zeit-

rechnung in China, massenhaft seit dem 15. und 16. Jahrhundert, fabriziert wurde, um diese Zeit in Europa bekannter und mit Gold aufgewogen wurde. Die vielversuchte Nachahmung gelang dem Alchemisten Böttger 1709, welcher zum Zweck des Goldmachens vom Kurfürsten von Sachsen gefangen gehalten wurde, mit Hilfe des weifsen Thons, des Kaolins, worauf in Meifsen die erste Porzellanfabrik erbaut wurde. Trotz der versuchten Geheimhaltung wurde das Verfahren durch Arbeiter allmählich bekannt; es wurden Porzellanfabriken in Wien (1720), Höchst (1740), Fürstenberg (1744), Berlin (1750, seit 1763 königlich) und zahlreiche andere errichtet. Statt des echten sogenannten Hartporzellans wurde das „Frittenporzellan" seit 1695 zu St. Cloud und seit 1740 in Sèvres hergestellt; nach Entdeckung der Kaolinlager bei St. Yrieix wurde in Sèvres seit 1774 auch die Fabrikation des echten Hartporzellan aufgenommen und durch die ersten Chemiker: Brogniart, Malaguti, Salvétat, Regnault u. a. gefördert.

Das Porzellan verdrängte allmählich die Gefäfse und Geräte aus Fayence und Steinzeug, so dafs dies zum Bauerngeschirr herabsank, bis in neuester Zeit auch diese Thonerzeugnisse neben dem Porzellan wieder zu Ehren gekommen sind. Auch hat die neuere Chemie mächtig klärend und anregend gewirkt, namentlich durch Herstellung von, einer jeden Thonmasse und Brenntemperatur angepafsten Glasuren und Farben. In Deutschland zählte man 1886 136 Porzellan-, 25 Steinzeug-, 45 Steingut- und 30 Majolikafabriken.

Der Thon

ist das Produkt der Verwitterung von Thonerde-Doppelsilicaten der festen Gebirgsarten, namentlich von Feldspat, dessen Alkalisilicate durch Einwirkung der Atmosphärilien und Bodenwässer löslich gemacht und fortgeführt wurden, während Thonerdesilicat als weifser K a o l i n, $2SiO_2$, Al_2O_3, $2H_2O$, mit 47,1 % SiO_2, 39,2 % Al_2O_3 und 13,7 % H_2O zurückblieb. Dieser weifse Kaolin, auch Porzellanthon, China clay genannt, eine leicht zerreibliche, aus feinen Teilchen bestehende Masse findet sich nur auf ursprünglicher (primärer) Lagerstätte frei von fremden Gesteinstrümmern; enthält aber fast immer noch unzersetztes Muttergestein, Feldspat, Glimmer, namentlich Quarz, beigemengt. Ist der Kaolin fortgeschwemmt und auf sekundärer Lagerstätte abgelagert, so ist er von jenem gröberen nicht zertrümmerten Gestein getrennt, dafür aber mit schlammförmigem kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Magnesia, Eisenhydroxyd, organischen Stoffen (Bitumen), Gips, Alkali- und anderen Salzen, die zum Teil löslich, nach dem Verdunsten des Wassers zurückblieben, verunreinigt. Bis jetzt sind nur Thone von der Zusammensetzung Al_2O_3, $2SiO_2 + aq$ bekannt; ein Mehr an Kieselsäure ist stets als Sand, Staubsand oder körniger, bei-

gemengt; ein Mehr an Thonerde findet sich in keinem Thon, nur in einigen seltenen krystallisierten Mineralien: Disthen, Sillimanit und Andalusit von der Zusammensetzung Al_2O_3, SiO_2, sowie im Bauxit.

Die Analyse des Thons soll nicht nur die empirische Zusammensetzung, d. h. die Prozente an Kieselsäure, Thonerde, Kalk etc. angeben, sondern soll auch eine rationelle sein, d. h. sie soll angeben, wie viel Thonsubstanz, d. i. kieselsaure Thonerde, wie viel Quarz, wie viel Feldspat, kohlensaurer Kalk etc. darin enthalten sind. Die Art der Bindung der Stoffe ist von wesentlichem Einflufs auf die Eigenschaften des Thons. Man ermittelt zunächst die empirische Zusammensetzung; dann wird Thon mit nicht zu konz. Schwefelsäure gekocht, wodurch die kieselsaure Thonerde zersetzt, und die Thonerde mit anderen Basen gelöst wird, während die Kieselsäure der Thonsubstanz als Hydrat, ferner Quarz und Feldspat ungelöst bleiben. Dieser Rückstand wird mit Natronlauge und Salzsäure ausgekocht, Kieselsäurehydrat löst sich; aus dem unlöslichen Rest entfernt man die Kieselsäure durch Flufssäure und erhält so die Basen des Feldspats. Der Einfachheit halber werden diese Basen auf reinen Feldspat berechnet. Kohlensaurer Kalk u. dgl. kann durch Ausziehen des Thons mit verdünnter Salzsäure ermittelt werden.

Analyse von Kaolinen.

	1. Von Sennewitz (Morl) bei Halle.	2. Von Yrieix bei Limoges.	3. Von Zettlitz in Böhmen.
Empirische Analyse:			
SiO_2	64,9%	58,4%	46,8%
Al_2O_3	23,8	27,5	38,5
Fe_2O_3	0,8	0,4	1,1
CaO	—	1,5	—
MgO	0,5	0,4	Spur
$K_2O(+Na_2O)$	1,4	4,3	1,4
H_2O	8,4	7,2	12,9
Sa.	99,8	99,7	100,7

	1.	2.	3.
Rationelle Analyse:			
Thonsubstanz	63,8	55,9	96,6
bestehend aus:			
SiO_2	45,3	47,1	45,6
Al_2O_3	37,1	36,0	38,1
Fe_2O_3	1,3	0,6	0,9
CaO	—	} 3,3 (CaO, MgO, $K_2O(+Na_2O)$)	—
MgO	0,8		0,7
$K_2O(+Na_2O)$	2,0		1,8
H_2O	12,1	12,9	13,3
Sa.	99,6	99,9	100,4
Quarz	35,5	5,9	2,3
Feldspat	0,7	38,2	1,1
Sa.	100,0	100,0	100,0

Der Zettlitzer Thon besteht demnach aus fast reiner Thonsubstanz, Kaolin, $2SiO_2$, Al_2O_3, $2H_2O$; während der Sennewitzer sehr viel Quarz, der von Yrieix sehr viel unzersetzten Feldspat beigemengt enthält.

Aufser der chemischen Analyse hat oft die mechanische Analyse, Zerlegung in Gemengteile von verschiedener Korngröfse, durch Schlämmen etc. grofsen Wert.

Für die Verwendung des Thones zu Thonwaren sind drei Eigenschaften desselben besonders wichtig, seine Bildsamkeit im nassen Zustande, sein Schwinden beim Trocknen und Brennen und der Grad seiner Feuerfestigkeit.

Bildsamkeit. Pulveriger Thon nimmt bis 70 % Wasser auf, dasselbe mechanisch bindend und damit einen knetbaren, für Wasser ziemlich undurchlässigen Teig bildend. Dabei tritt ein eigentümlicher Geruch, „Thongeruch“ auf. Der Teig läfst sich kneten, formen, schneiden, zusammenkleben; mit dünnem Thonbrei lassen sich Gegenstände verkitten — Unterschied von Glas, welches sich nur glühend formen läfst. Der Grad der Bildsamkeit ist sehr verschieden; sie ist abhängig von der Zusammensetzung des Thons und von der Form der Teilchen. Im allgemeinen ist reine kieselsaure Thonerde bildsamer, plastischer, fetter, als solche mit Beimengungen, wenigstens machen Quarz und kohlensaurer Kalk den Thon weniger bildsam, mager, kurz; namentlich Quarzsand ist ein vortreffliches Magerungsmittel. Doch sind die „Kaoline“ weniger plastisch, als andere mit Eisenhydroxyd, Kieselsäurehydrat etc. vermengte, sogenannte „plastische“ Thone. Alle gröberen Beimengungen, mit eckigen Formen, wirken magernd; zur Bildsamkeit scheint die kugelige Form der höchst feinen Teilchen wesentlich zu sein. Interessant ist, dafs die Bildsamkeit durch Zusatz einer Spur Säure erheblich vermehrt, durch Alkali vermindert wird.

Schwinden. Beim Trocknen an der Luft wird der Thonteig fest, bleibt aber zerreiblich, er trocknet um so härter, je bildsamer er ist; dabei „schwindet“ er, d. h. verringert sein Volum, und zwar ebenfalls um so mehr, je bildsamer er ist. Bei raschem Trocknen können Verzerrungen der Form und Risse entstehen. Noch gröfser als diese „Trockenschwindung“ ist die „Feuerschwindung“, das Schwinden beim Brennen, welches um so stärker ist, je fetter der Thon, je höher die Temperatur, und je länger die Dauer des Erhitzens ist. Die Feuerschwindung kann bis 20 % linear betragen. Der gebrannte Thon, welcher Chamotte heifst, hat seine Bildsamkeit vollständig verloren, er ist sehr mager und wird, wie Sand, als Magerungsmittel benutzt, als Zusatz zu sehr plastischem, stark schwindendem Thon, zur Verringerung des Schwindens. Beim Erhitzen verliert der Thon das chemisch gebundene Wasser, ein Molekül erst bei höherer Temperatur, und damit ist die Bildsamkeit verloren.

Feuerfestigkeit. Reiner Thon, Kaolin, ist bei unseren höchsten Ofentemperaturen unschmelzbar, er beginnt nur zu sintern; die Masse, der „Scherben“, wird hart, bleibt aber noch porös und vermag Flüssigkeiten aufzusaugen und durchzulassen; der Scherben klebt an der Zunge. Die Feuerfestigkeit der Thone ist um so gröfser, je mehr sich ihre Zusammensetzung derjenigen des reinen Kaolins nähert. Sie wird herabgedrückt durch Beimengungen, durch die „Flufsmittel“, namentlich basische Oxyde, auch durch Kieselsäure, welche leichter schmelzbare Doppelsilicate bilden und zunächst ein mehr oder weniger starkes Sintern bewirken, d. h. teilweises Ausfüllen der Poren des festen Skeletts durch geschmolzene Doppelsilicate, schliefslich zur Tropfenbildung, zum Schmelzen des Ganzen führen. Die Feuerfestigkeit ist im allgemeinen um so geringer, je mehr basische Oxyde dem Prozentgehalt nach und der Zahl nach beigemengt sind. Nach Untersuchungen von Bischof und von Richters wird der Schmelzpunkt des Kaolins (Normalthons, z. B. des Zettlitzer) durch äquivalente Mengen der Flufsmittel: 20 Teile $MgO = 28 CaO = 40 Fe_2O_3$ (als Eisenoxydul) $= 47 K_2O$, gleich weit erniedrigt; bei gleichen Gewichtsmengen also durch Magnesia am meisten, durch Kali am wenigsten. Die Kieselsäure erniedrigt ebenfalls zunächst den Schmelzpunkt, so lange noch Basen zur Silicatbildung vorhanden sind; eine weitere Vermehrung der Kieselsäure, die für sich bei Ofentemperatur unschmelzbar ist, erhöht den Schmelzpunkt wieder. Diese Regeln gelten aber nur für feuerfeste Thone, deren Zusammensetzung sich der des Kaolins nähert. Auch können sie nur dann zutreffen, wenn der Punkt des vollständigen Schmelzens zu einem homogenen Glas ermittelt werden soll. Bei der Untersuchung auf Feuerfestigkeit handelt es sich aber meist um ein mehr oder weniger starkes Sintern, d. h. Schmelzen einzelner Gemengteile, deren Zusammensetzung nach Korngröfse und sonstiger physikalischer Beschaffenheit der Thonbestandteile verschieden sein wird. Manche Thone, z. B. der von Vallendar, selbst der fast aus reiner Thonsubstanz bestehende Mülheimer, sintern schon bei mäfsiger Temperatur und werden dicht, schmelzen aber bei stärkster Weifsglut nicht, während andere bald nach dem Sintern zusammenfallen und schmelzen.

Bei gröfserem Gehalt an Flufsmitteln gelten überhaupt, nach Seger, andere Regeln; der Schmelzpunkt des Feldspats z. B., $6 SiO_2$, Al_2O_3, K_2O, wird durch Zutritt von 1—3 Mol. CaO erhöht, statt erniedrigt, ebenso durch Quarz oder durch Kaolin, aber erniedrigt durch gleichzeitigen Zusatz von Kaolin und Kalk. Den niedrigsten Schmelzpunkt besitzen nicht die Gemenge mit dem niedrigsten Thonerdegehalt, vielmehr ist der Schmelzpunkt abhängig von dem Verhältnis, in welchem die Flufsmittel zu einander und zur Thonsubstanz stehen.

Seger hat durch Mischen von fein gemahlenem Feldspat, Quarz,

Marmor und Zettlitzer Kaolin Thonmischungen von steigenden Schmelzpunkten hergestellt; den niedrigsten Schmelzpunkt besitzt eine Mischung von 1 Mol. Al_2O_3, 8 SiO_2, 1,4 CaO und 0,6 K_2O mit 67,0% SiO_2, 14,2% Al_2O_3, 11,1% CaO und 7,9% K_2O. Durch teilweisen Ersatz der Thonerde durch Eisenoxyd wird der Schmelzpunkt weiter erniedrigt. Seger formt aus solchen Mischungen kleine Kegel, „Segers Normelkegel", welche als Pyrometer für die Temperaturen zwichen den Schmelzpunkten des Goldes (1075°) und des Platins (1775°) dienen; dieselben kommen in 35 Nummern in den Handel und leisten namentlich in der Glas- und Thonwarenindustrie treffliche Dienste.

Kegel No.	Zusammensetzung in Molekülen				Schmelzpunkt etwa:
1	0,6 Al_2O_3 + 0,4 F_2O_3	8 SiO_2	1,4 CaO	0,6 K_2O	1150°
4	1 Al_2O_3	8 „	1,4 „	0,6 „	1237°
5	1 „	10 „	1,4 „	0,6 „	1266°
10	1 „	10 „	0,7 „	0,3 „	1410°
15	1 „	10 „	0,333 „	0,133 „	1555°
20	1 „	10 „	0,180 „	0,077 „	1700°

Noch höhere Schmelztemperaturen, aber noch unterhalb derjenigen des Platins liegend, zeigen die Segerschen Gemische No. 21—35, z. B.

No. 25	1 Al_2O_3	10 SiO_2	0,11 CaO	0,045 K_2O
„ 28	1 „	10 „	—	—
„ 32	1 „	4 „	—	—
„ 35	1 „	2 „	—	—

Die letzte Nummer, reiner Zettlitzer Kaolin, ist wie Platin, bei unseren Ofentemperaturen unschmelzbar, sintert aber stark. Die absolute Schmelztemperatur dieser Kegel ist übrigens unsicher, dagegen geben sie gute Vergleichswerte.

Die experimentelle Ermittelung der Feuerbeständigkeit eines Thongemenges geschieht in einem guten Glühofen (auch im Porzellanofen) durch Vergleich mit einem feuerfesten Thon von bekanntem Verhalten.

Einteilung der Thone. Man unterscheidet, ohne scharfe Grenzen ziehen zu können:

a) Kaoline oder Porzellanthone, weiſs bis grau gefärbt, aber sich ganz weiſs brennend, wenig plastisch; oft beträchtliche Beimengungen von Quarz und Feldspat enthaltend; selten ganz rein und dann höchst feuerfest und porös bleibend. Rohstoffe für Hartporzellan. Selten.

b) Feuerfeste Thone, von sekundärer Lagerstätte, mehr oder weniger gefärbt, sich weiſs, grau, gelb bis rötlich brennend; plastisch, sintern, schmelzen aber bei Weiſsglut nicht. Rohstoffe für feuerfeste Steine (Chamotte), Ziegel, Gasretorten, für Steinzeug und bessere Steingutwaren. Ziemlich verbreitet und sehr geschätzt.

c) Töpfer- und Ziegelthone, durch fremde Beimengungen, wie SiO_2, CO_3Ca, CO_3Mg, $Fe(OH)_3$, Gips und Alkalisalze stärker verunreinigt, gelb bis braun, grau oder grünlich gefärbt, sich meist rot oder gelblich brennend, plastisch, leicht sinternd und schliefslich schmelzend. Rohstoffe für gewöhnliches Steingut- und Töpfergeschirr, Ziegel, Röhren, Kacheln u. s. f. Sehr verbreitet. Man unterscheidet noch Thonmergel, wenn sehr kalkreich, Lehm, Lettenthon, Löfs etc. — Die Gruppen b und c heifsen auch plastische Thone im Gegensatz zu den wenig plastischen Kaolinen.

Andere Thonsorten: Walkthon (ein die Fette stark aufsaugender, zum Walken benutzter Thon), Alaunthon (für Alaunfabrikation), Salzthon, bituminöser Thon, Röthel, Ocker (durch Eisenoxyd rot gefärbt, für Erdfarben benutzt) werden für die Thonwarenindustrie, mit Ausnahme der letzteren, nicht benutzt.

Öfen zum Brennen der Thonwaren.

Neben den primitivsten Meiler- und Feldöfen sind die vollkommensten Ring- und Gaskammeröfen im Betrieb.

1. Öfen mit unterbrochenem Betrieb.

Feldöfen für Ziegel. Die Ziegel werden im Freien geschichtet und oben mit einer Lehmschicht bedeckt; in frei gelassenen Feuerkanälen wird fester Brennstoff entzündet. Meileröfen haben ein fest stehendes Gemäuer. Solche Öfen werden nur für ganz ordinäre Ziegel bei vorübergehendem Bedarf benutzt.

Die Flammöfen enthalten getrennten Brenn- und Heizraum; sie dienen zum Brennen von gemeinen Thonwaren, Röhren, Gefäfsen, bis zum feinsten Porzellan. Man unterscheidet, nach Mendheim, Öfen mit steigender Flamme, Fig. 68, in denen die Feuergase von A und A_1, d. h. von vier und mehr am Umfange des Ofens verteilten Rostfeuerungen aus, seitlich und unten eintreten, um aufsteigend durch mehrere Zuglöcher C zur Esse B zu entweichen; Öfen mit niedergehender Flamme, Fig. 69, in denen die Feuergase zunächst gegen das Ofengewölbe schlagen, um von da gleichmäfsig zurückgeworfen, den Ofen nach unten zu durchziehen, durch die Esse B angesaugt: die Temperatur ist oben am höchsten und die dort bis zum Weichwerden erhitzte Ware ist am wenigsten belastet und Formveränderungen ausgesetzt. Statt wie in der Figur seitlich, kann das Feuer auch in der Mitte unten, oder von allen vier Ecken aus, zum

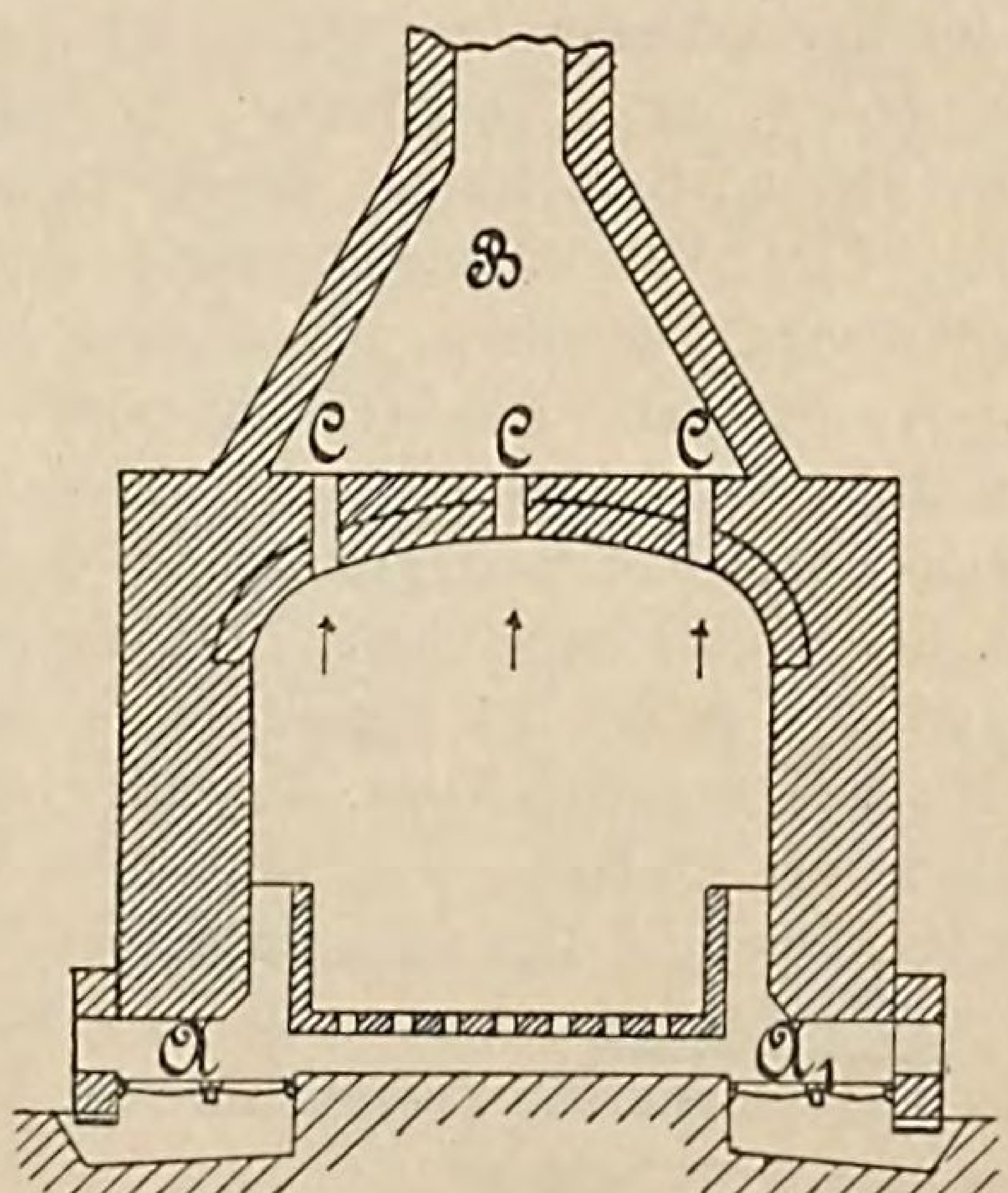


Fig. 68.

gleichmäfsigeren Brande, eingeführt werden. Öfen mit wesentlich horizontaler Zugrichtung, Fig. 70, sind unter dem Namen „Kasseler Öfen“ bekannt und sehr verbreitet; in dem langgestreckten Brennraum ist die Temperatur sehr ungleich, namentlich, wenn mit kurzflammigen Brennstoffen geheizt wird; sie sind für Holzfeuerung bestimmt. Zur Erhöhung der Temperatur am Ende des Ofens werden durch die Öffnungen C Holzstangen in den Ofen geschoben.

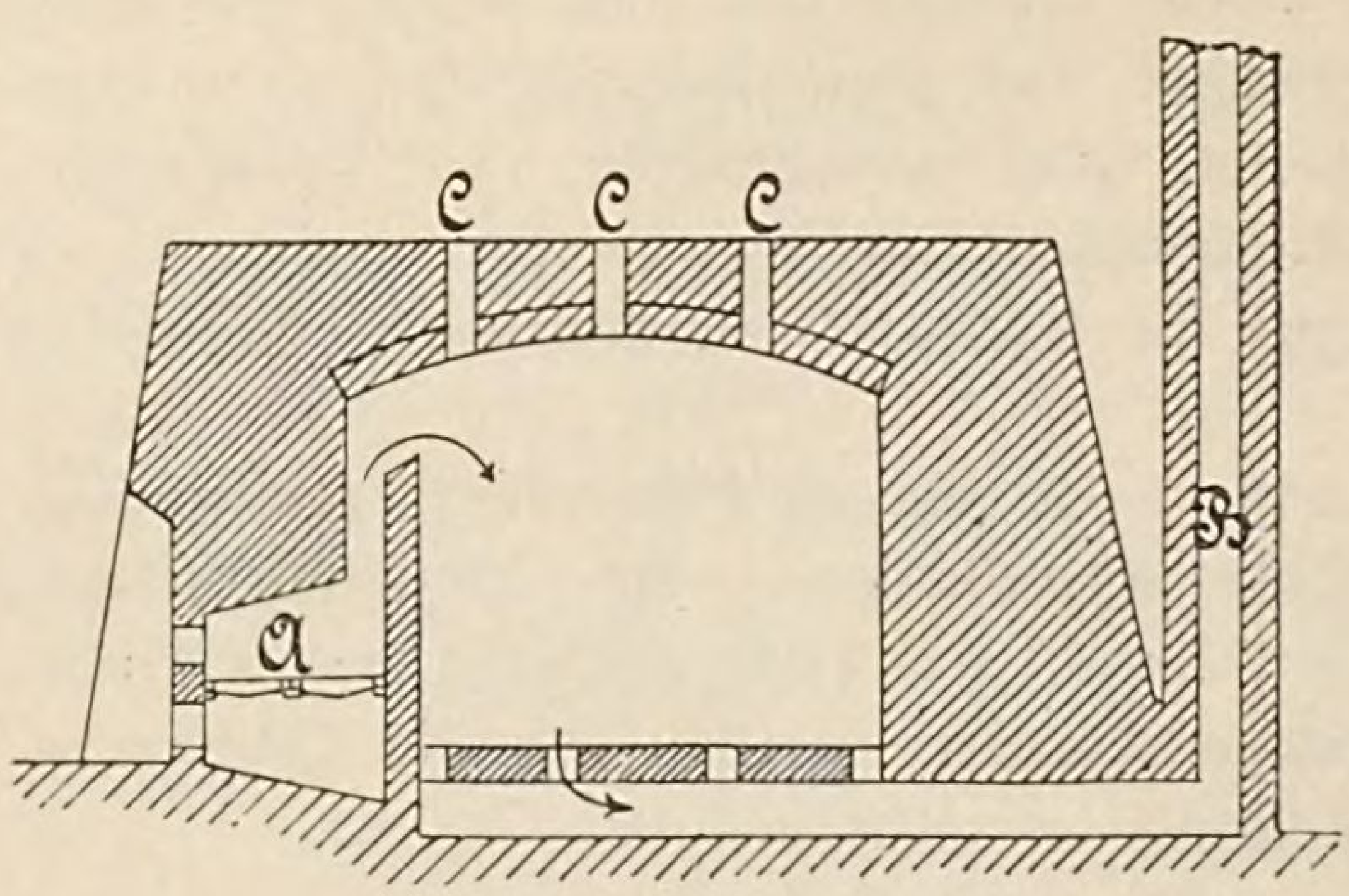


Fig. 69.

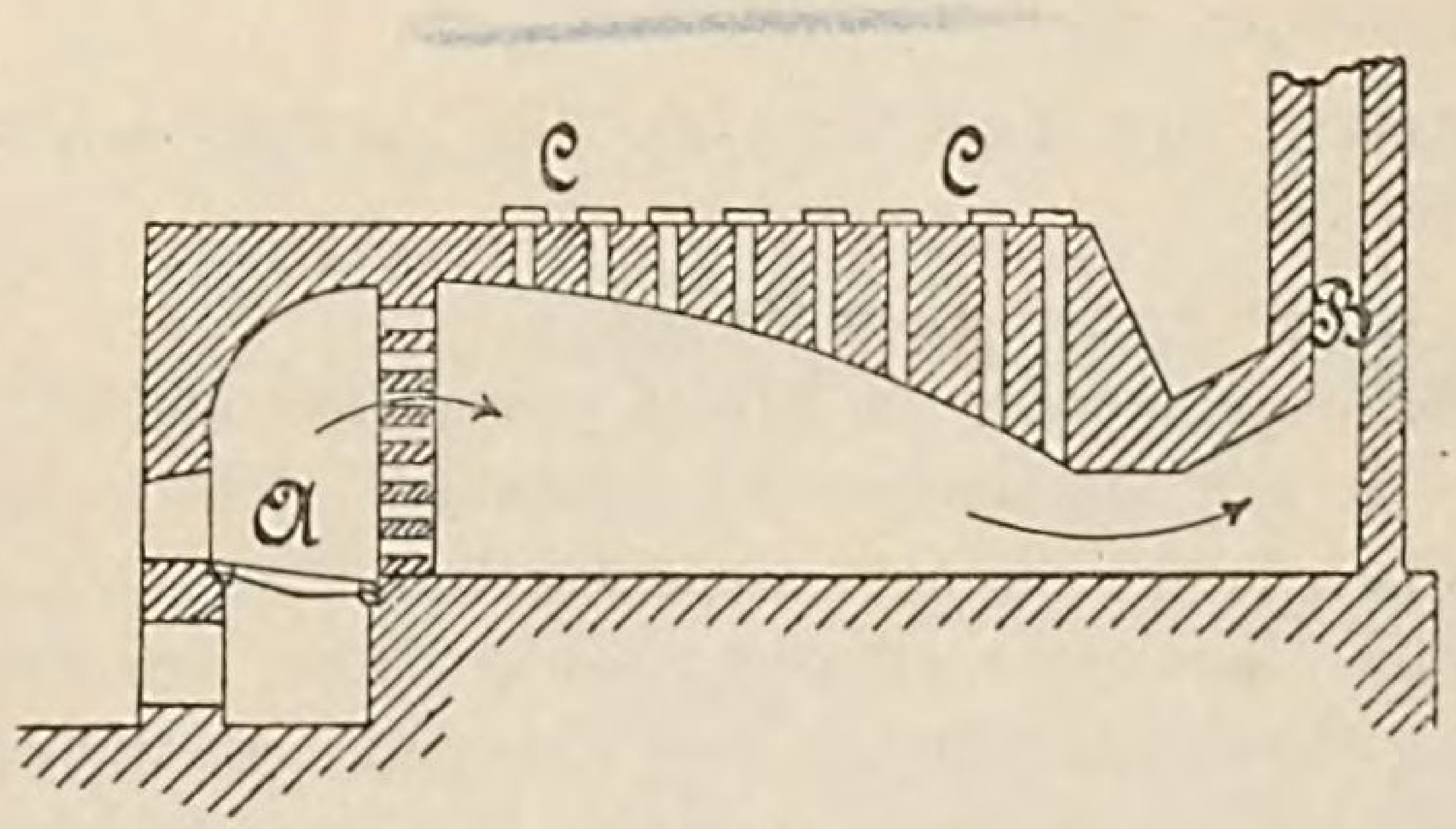


Fig. 70.

Um die Wärme besser auszunützen, werden oft mehrere Öfen zeitweilig mit einander verbunden, so dafs die Abhitze des einen den Inhalt des anderen vorwärmt. Dasselbe wird erreicht bei dem Etagenofen, Fig. 71,[1]) wie er in der Königlichen Porzellanmanufaktur Berlin zum Brennen des Porzellans benutzt wird. In der untersten Abteilung, welche durch sieben seitliche Steinkohlenfeuerungen G durch niedergehende Flamme geheizt wird (die Feuergase treten hinter der kreisförmigen Zunge HH_1 zunächst nach oben) herrscht die höchste Temperatur, das „Scharffeuer“, in welchem der Glattbrand des Porzellans erfolgt; der mittlere Raum, durch die aus A durch I K L abziehenden Gase geheizt, der „Verglühraum“, dient zum Verglühen, zum ersten Brennen des unglasierten Porzellans; die oberste Abteilung, die „Krönung“, wird zum Vorwärmen benutzt. Die Heizung der Porzellanöfen geschah früher ausschliefslich mit Holz, welches in sog. „Pultfeuerungen“ verbrannt wurde, Feuerungen, in denen Holz ohne Rost geschichtet nach unten verbrannte, und zwar, mit Hilfe von unten noch zugeführter Luft, rauchfrei. Jetzt werden meistens Steinkohlen angewandt, jedoch ist überall da, wo Farben ohne Muffeln aufgebrannt werden, z. B. beim Segerporzellan, nur die Pult-Holzfeuerung geeignet. Die Kanäle O dienen zum Einlassen von Luft nach beendigtem Brande, zur Beschleunigung der Abkühlung. Die Öfen verbrauchen sehr viel Brennstoff.

Muffelöfen werden in der Thonwarenindustrie seltener benutzt, z. B. zum Einbrennen der Porzellanfarben, wobei die Berührung mit Feuergasen ausgeschlossen werden mufs.

[1]) Nach einer Zeichnung des Direktors Heinecke.

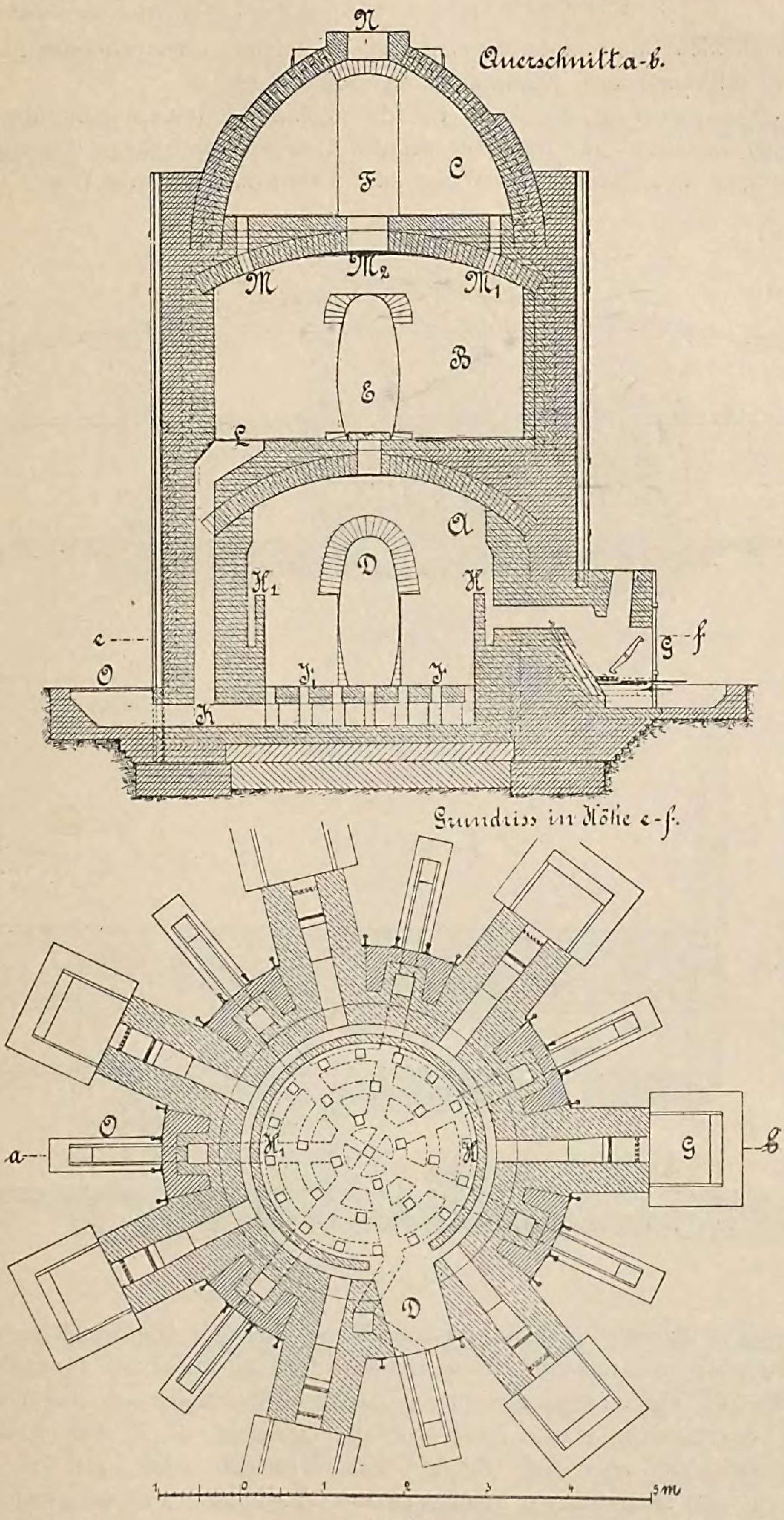

Querschnitt a-b.
N
F
C
M
M2
M1
B
E
L
A
D
H1
H
c
O
J1
J
K
G
f
Grundriss in Höhe c-f.
O
a
H1
H
G
b
D
5 m

Fig. 71.

2. Die Öfen für beständigen Betrieb

ermöglichen nicht blofs einen regelmäfsigeren Betrieb, sondern namentlich auch eine weit vollkommenere Ausnutzung des Brennstoffs.

Hoffmanns Ringofen ist für die technische Wärmeerzeugung überhaupt epochemachend geworden; er benutzt nicht nur die Wärme der abziehenden Feuergase in vollkommener Weise zum Vorwärmen frischer Ware, sondern

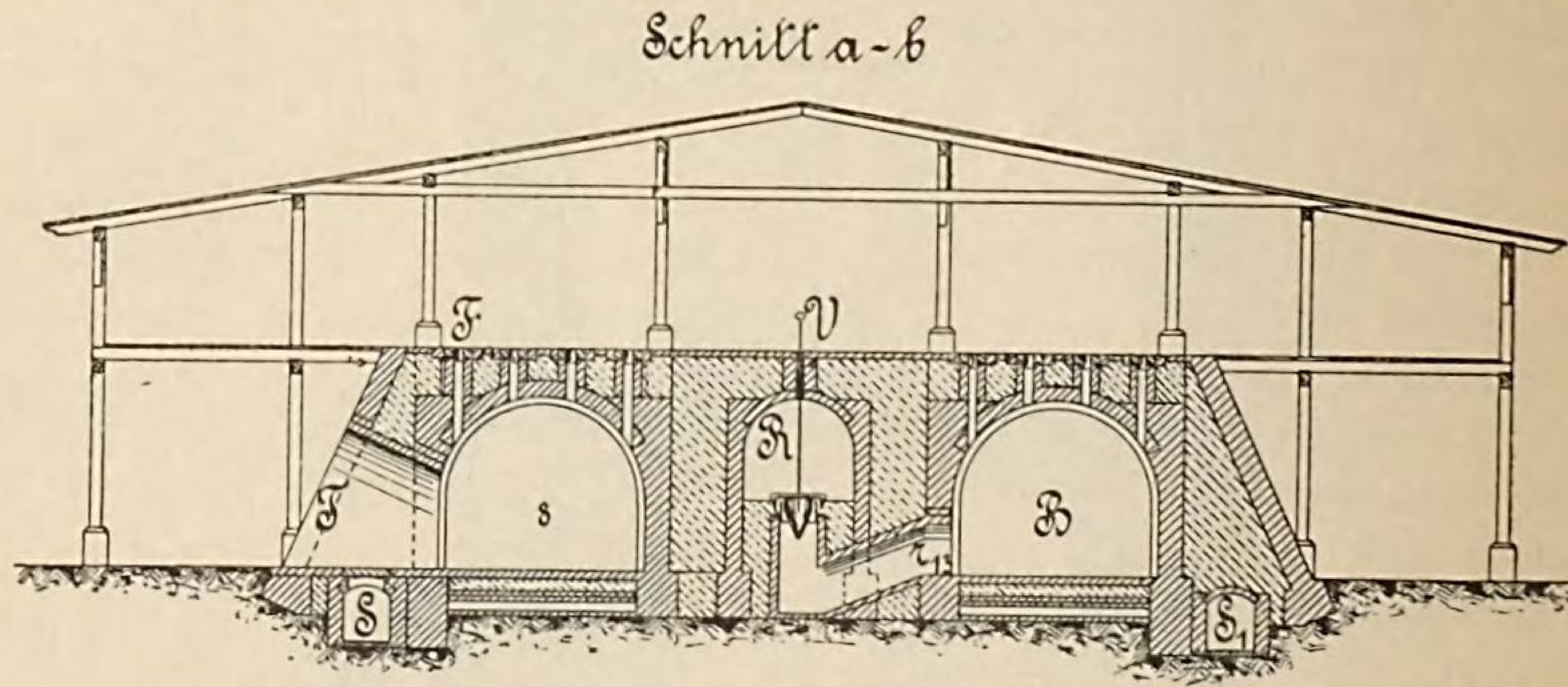


Fig. 72.

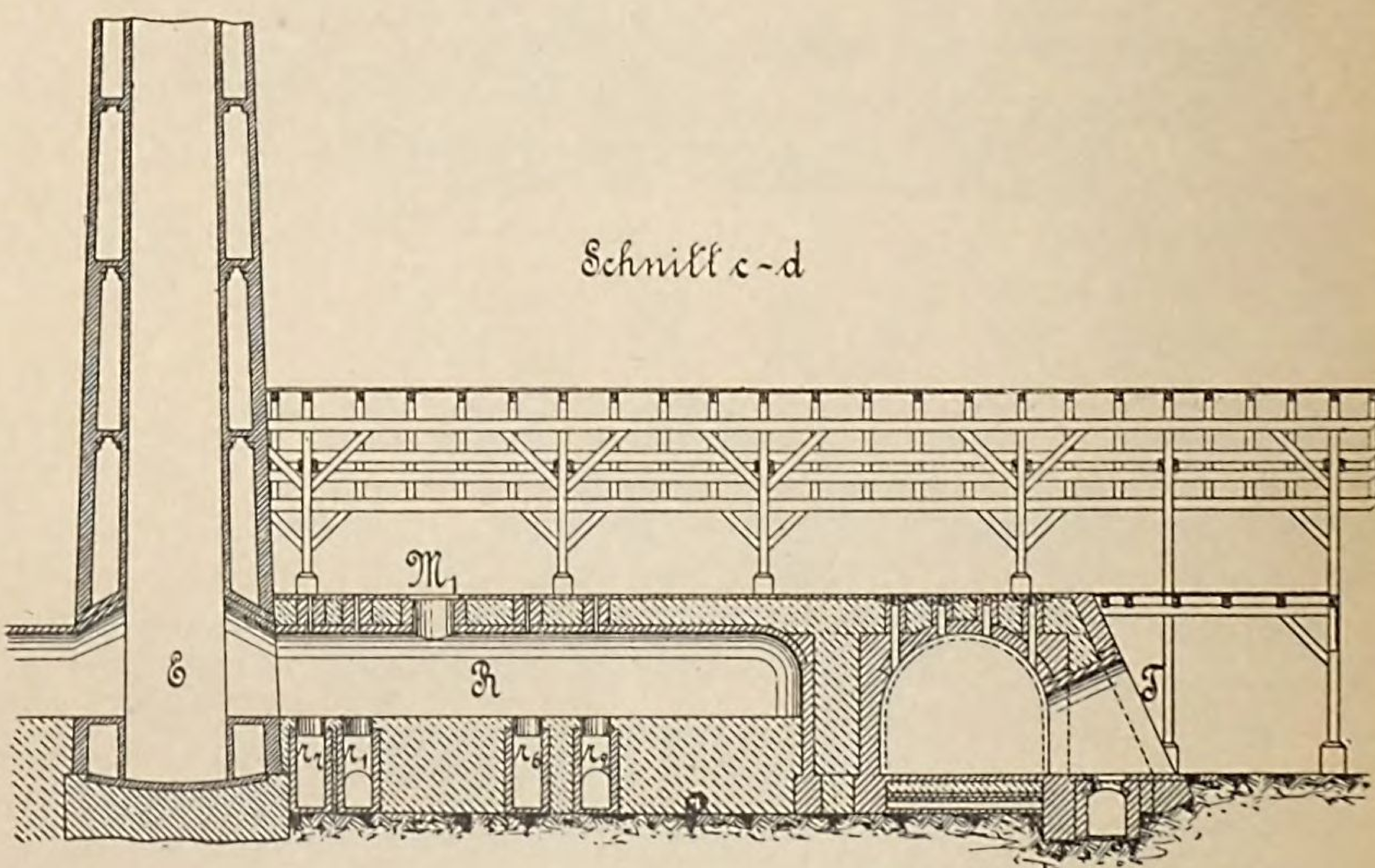


Fig. 73.

auch diejenige der abkühlenden fertigen Ware und der Ofenwände zum Vorwärmen der Verbrennungsluft. Diese letztere Idee ist wesentlich für Hoffmanns Erfindung; die ringförmige Anordnung mehrerer Brennöfen zur besseren Verwertung der Abhitze wurde schon vor ihm versucht, z. B. von Arnold in Fürstenwalde 1839, aber ohne Erfolg. Erst Hoffmanns Ofen, seit 1858, war lebensfähig und ist seitdem in annähernd 2000 Exemplaren auf der ganzen Erde

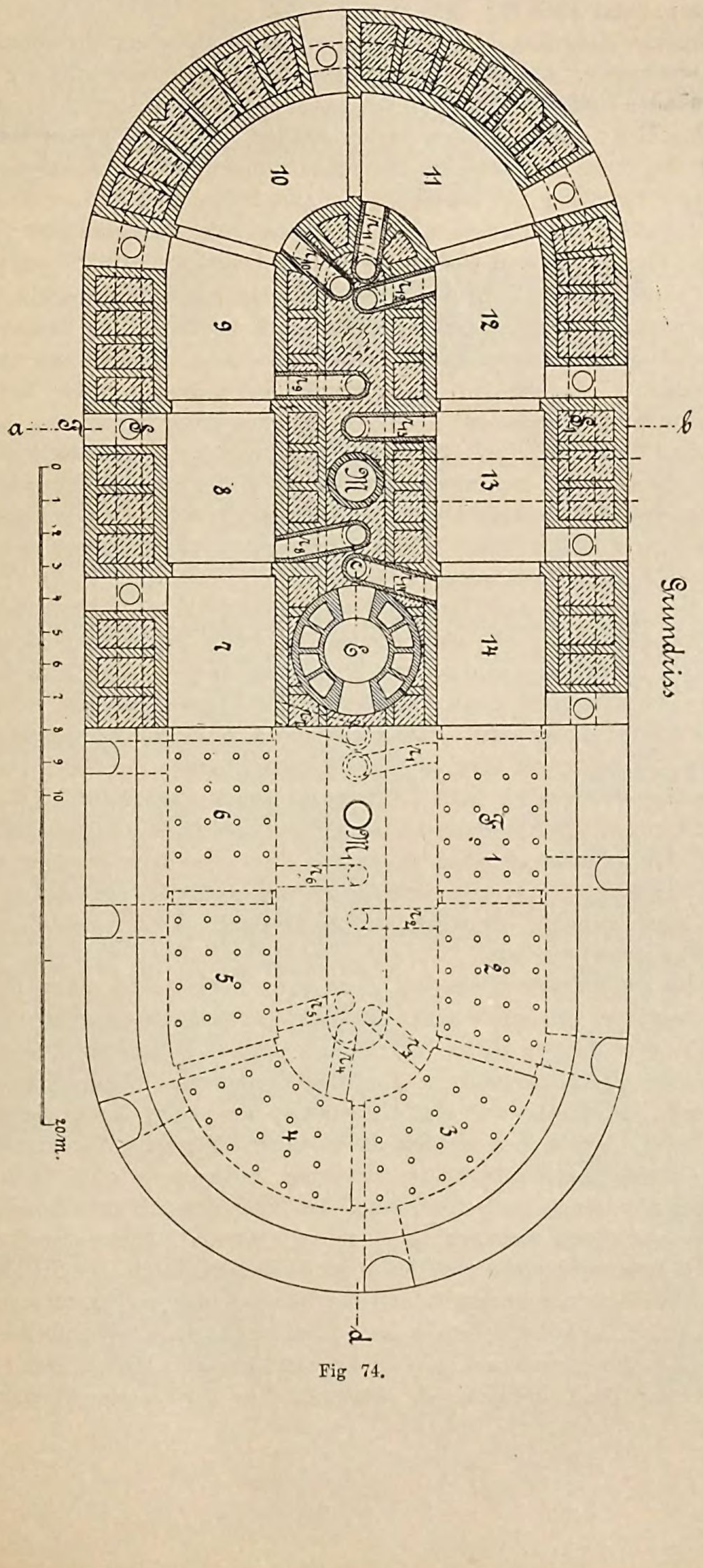


Fig 74.

von ihm gebaut worden. Der Ofen dient in erster Linie zum Brennen von Ziegelsteinen, jetzt auch für Cement und Kalk.

Hoffmanns Ringofen, Fig. 72 bis 74, besteht aus einer gröſseren Anzahl, 12—20 Abteilungen, welche früher kreisförmig, jetzt immer eiförmig mit einander verbunden sind; die einzelnen Ofenabteilungen können durch Blechschieber oder Papierschirme von einander getrennt werden. Die im Betriebe befindlichen sind nicht von einander getrennt, sie bilden einen zusammenhängenden Ofenkanal. Jede Abteilung hat einen Zugang zum Füllen und Entleeren, der während des Brennens zugemauert wird, und einen zum Rauchsammler führenden Rauchkanal, der durch eine Glocke oder einen Schieber gesperrt werden kann.

Die Abteilungen 1—12, Fig. 72 bis 74, seien mit Steinen gefüllt; in einer Abteilung wird fester Brennstoff verbrannt, z. B. in No. 6; der Brennstoff wird zerkleinert durch zahlreiche, in der Decke befindliche, mit Glocken verschlieſsbare Öffnungen F eingeworfen; dazu werden beim Einsetzen der Steine senkrechte Schachte frei gelassen. Die Verbrennungsgase gehen von Kammer 6 durch 7 bis 12, wo sie, durch die zwischen 12 und 13 eingesetzte Scheidewand aufgehalten, durch den geöffneten Rauchkanal in den Rauchsammler R und von da zum Schornstein abgeführt werden; die übrigen Rauchkanäle sind geschlossen.

Auf diesem langen Wege durch Kammern 7—12 geben sie ihre Wärme, soweit sie nicht zur Unterhaltung des Zuges im Schornstein nötig ist, ab und wärmen den Inhalt dieser Kammern vor. Die Verbrennungsluft tritt in die vorn geöffnete Kammer 1 ein, durchstreicht die fertig gebrannten heiſsen Abteilungen 1—5, dieselben abkühlend und sich vorwärmend, so daſs sie heiſs nach 6 gelangt; in 1 sind die Steine abgekühlt und können gezogen werden. Die Kammern 13 und 14 werden entleert und frisch beschickt. Nach einiger Zeit, nach 1 bis ½ Tag, rückt man mit dem Brennen nach 7 vor; die Gase bei 12 werden heiſser, verbrennen nach Öffnung des Rauchschiebers in 13 den Papierschirm und gehen aus Abteilung 13, welche inzwischen frisch beschickt ist, zur Esse; der Schirm steht zwischen 13 und 14; nur der Rauchschieber bei 13 ist gezogen, die übrigen sind geschlossen; die Verbrennungsluft tritt in Kammer 2 ein; 1 wird entleert. So schreitet das Brennen, Füllen und Entleeren im Kreise ununterbrochen fort.

Da die eingesetzten Steine oft nicht ganz trocken sind, auch Wasser der Verbrennungsgase in den letzten Abteilungen niedergeschlagen wird, kann durch rasch vorrückende Hitze, durch zu rasches Verdampfen dieses Wassers ein Verziehen und Rissigwerden der Steine eintreten. Das wird verhindert durch den Schmauchkanal oder Hitzeleiter, der sich in der Zeichnung unten, Fig. 72, bei S, besser oben seitlich im Gemäuer befindet. Man verbindet eine noch im Betriebe befindliche heiſse Abteilung, andererseits eine, feuchte Steine enthaltende Abteilung durch die Öffnung bei T mit dem Schmauchkanal, schlieſst die letztere Abteilung zwischen zwei Schieber ein und öffnet ihren Rauchkanal etwas; die Esse wird einen Teil jener heiſsen Gase durch den Schmauchkanal in die feuchte Kammer ansaugen und das Wasser langsam verdunsten.

Die ovalen Ringöfen liefern in den an den Längsseiten liegenden Abteilungen einen gleichmäſsigeren Brand, als die kreisrunden; auch lassen sich die ovalen billiger unter Dach bringen, als letztere. Die horizontale Fortleitung der

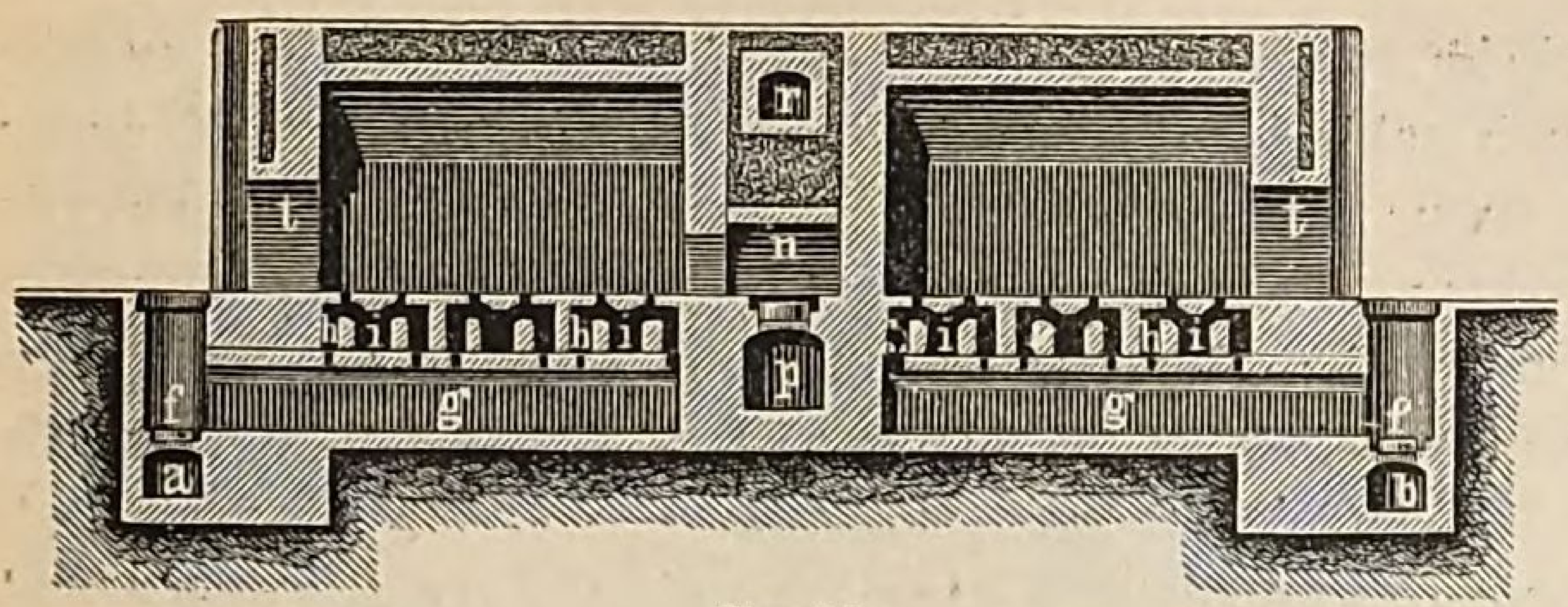


Fig. 75.

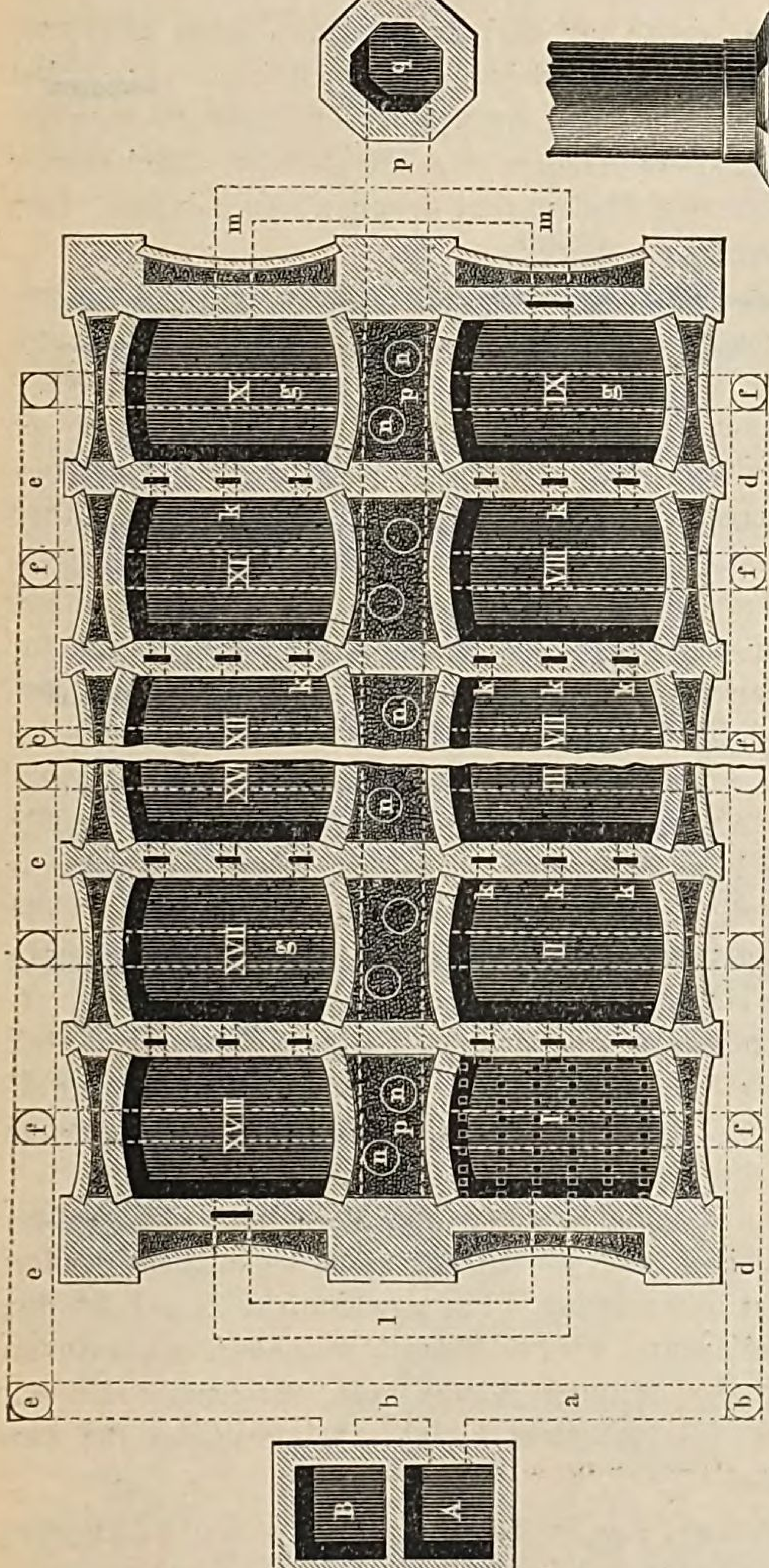


Fig. 76.

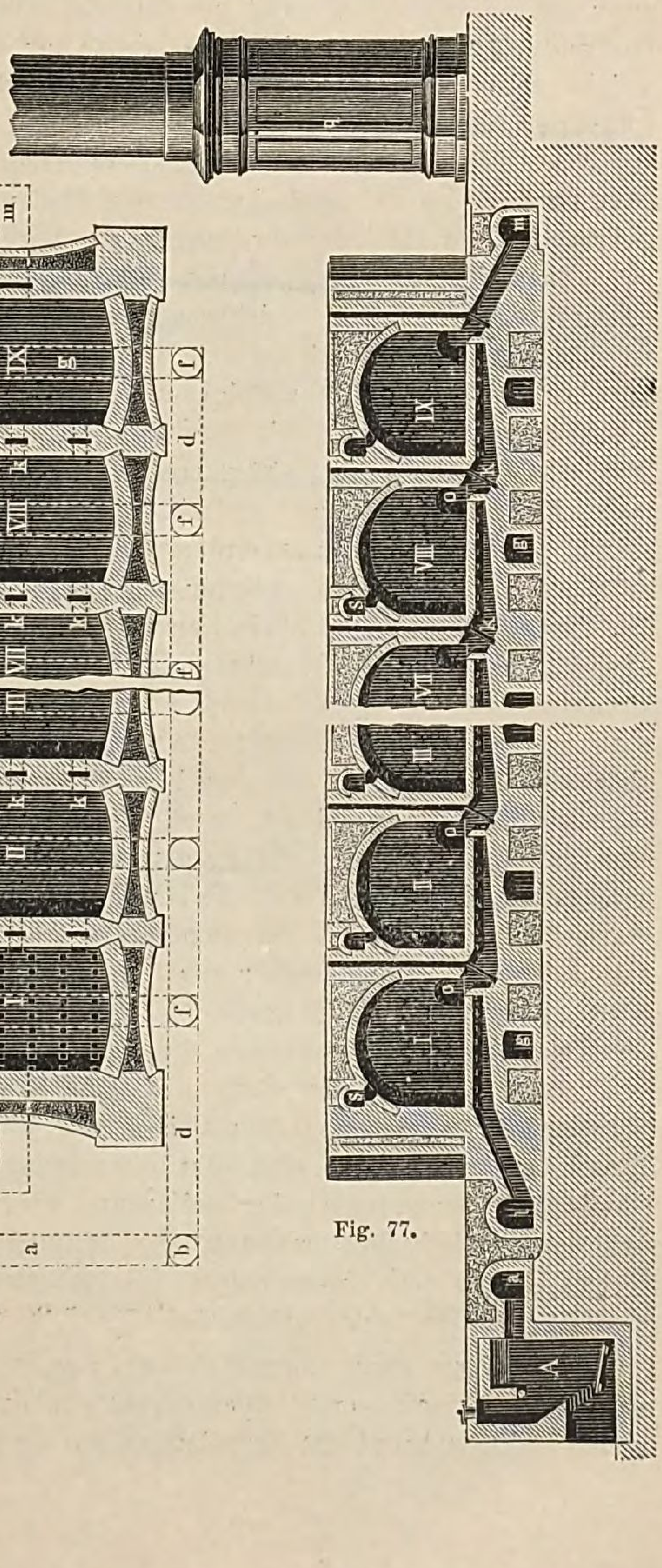


Fig. 77.

Feuergase, deren natürliche Bewegung nach oben geht, ist schwierig; zweckmäfsig ist, die Gase durch zahlreiche Öffnungen im Boden der letzten Kammer zum Rauchsammler zu leiten. Die regelmäfsig geformten Steine müssen mit möglichst gleichen Zwischenräumen eingesetzt werden. Die gröfsten Ringöfen liefern täglich 20000 und mehr Ziegelsteine, die kleinsten 5000 Stück; die Anlagekosten eines Ofens für 20000 Steine betragen etwa 30000 Mk. 1000 Steine à etwa 4 kg, erfordern im Mittel 150 kg Steinkohle.

Neuerdings sind auch Hoffmannsche Ringöfen mit Gasfeuerung, und zwar nach Escherich, viel im Betriebe (Siegersdorf in Schlesien). An dem Hoffmannschen Ofen ist nichts geändert, nur sind in die senkrechten Schächte, welche sonst zum Einwerfen von Kohle dienen, eiserne Röhren mit vielen Öffnungen eingesetzt, in welche von oben durch ein vom Gaserzeuger kommendes, auf dem Ofen liegendes Gasleitungsrohr Heizgas der betreffenden Ofenkammer zugeführt wird. Solche Escherich-Öfen dienen zum Brennen von feineren, hart gebrannten Formsteinen; ihr Betrieb ist teurer.

Ebenfalls aus dem Hoffmann-Ofen hervorgegangen ist der Gaskammerofen von Mendheim, welcher statt eines zusammenhängenden Ofenkanals getrennte Kammern enthält, durch welche eine bessere Mischung des Heizgases mit Luft und ein gleichmäfsigeres Fortschreiten der Hitze von Kammer zu Kammer erreicht wird. Die Figuren 75 bis 77 zeigen einen solchen Kammerofen von Mendheim mit Gasfeuerung von 18 Kammern. Die Kammern besitzen meist die sog. Kofferform, und sind mit einander durch die Kanäle klm kreisförmig verbunden, haben aufserdem jede unter der Sohle zwei in viele Öffnungen mündende Kanalsysteme, eins für das eintretende Heizgas gh Fig. 75, eins für die Verbrennungsluft i. Jede Kammer ist durch n mit dem Rauchkanal p verbunden, der zur Esse q führt; die Beschickungsöffnung t wird während des Brennens vermauert, rs ist der Schmauchkanal. Das Heizgas, Generatorgas, wird in den beiden Generatoren AB entwickelt und durch unterirdische Kanäle abde und die Ventile f den einzelnen Kammern zugeführt, aber jedesmal nur einer, welche im Brand ist, z. B. VIII. Die Verbrennungsluft tritt in XVII ein, durch die vordere Öffnung t, durchzieht durch die Kanäle kl die fertig gebrannten Kammern XVII, XVIII, I bis VII, dieselben kühlend und sich erwärmend; die heifsen Verbrennungsgase gehen durch IX bis XV, wo sie durch den geöffneten Rauchschieber zur Esse entweichen. Kammer XVI (oder zwei) wird entleert und wieder beschickt. Das Fortrücken des Feuers und der Betrieb überhaupt entspricht ganz dem des Hoffmannschen Ringofens.

Mendheims Gasofen dient u. a. zum Brennen von Porzellan; die grofsen Schwierigkeiten, einen gleichmäfsigen und die Glasur nicht beeinträchtigenden Brand damit zu erzielen, sind jetzt überwunden. Für gewöhnliche Ziegel ist der Gaskammerofen zu teuer; aber viel benutzt wird er überall, wo hohe Temperaturen erforderlich sind, für Chamottewaren, Klinker, Thonröhren, Strontianit u. s. w., wobei je nach den Eigenschaften des Materials kleine Abänderungen für den Eintritt der Gase erforderlich sind.

Auf einem ganz anderen Prinzip beruht der Kanalofen von Bock, bestehend aus einem geradlinigen Kanal von etwa 50 m Länge, in welchem das Feuer steht, während die Ziegelsteine auf einem Wagenpark langsam hindurch-

gezogen werden. Die eintretenden Steine werden durch die abziehenden Verbrennungsgase vorgewärmt und diesen entgegengeführt; in der Mitte des Kanals immer an gleicher Stelle, wird fester Brennstoff oder auch Heizgas zugeführt; am anderen Ende tritt die Verbrennungsluft zu, sich an den austretenden Steinen vorwärmend. Die Wagen bestehen aus flachen eisernen Kästen, deren Sohle mit Vorsprüngen in Sandrinnen a läuft, Fig. 78, wodurch das Räderwerk von der Flamme abgeschlossen und geschont wird. Gleichwohl ist die Abnutzung des Wagenparks eine bedeutende, und deshalb die Benutzung des Kanalofens zum Brennen von Ziegeln eine beschränkte. Mehr wird er für niedere Temperaturen, zum Trocknen, in etwas abgeänderter Form angewendet.

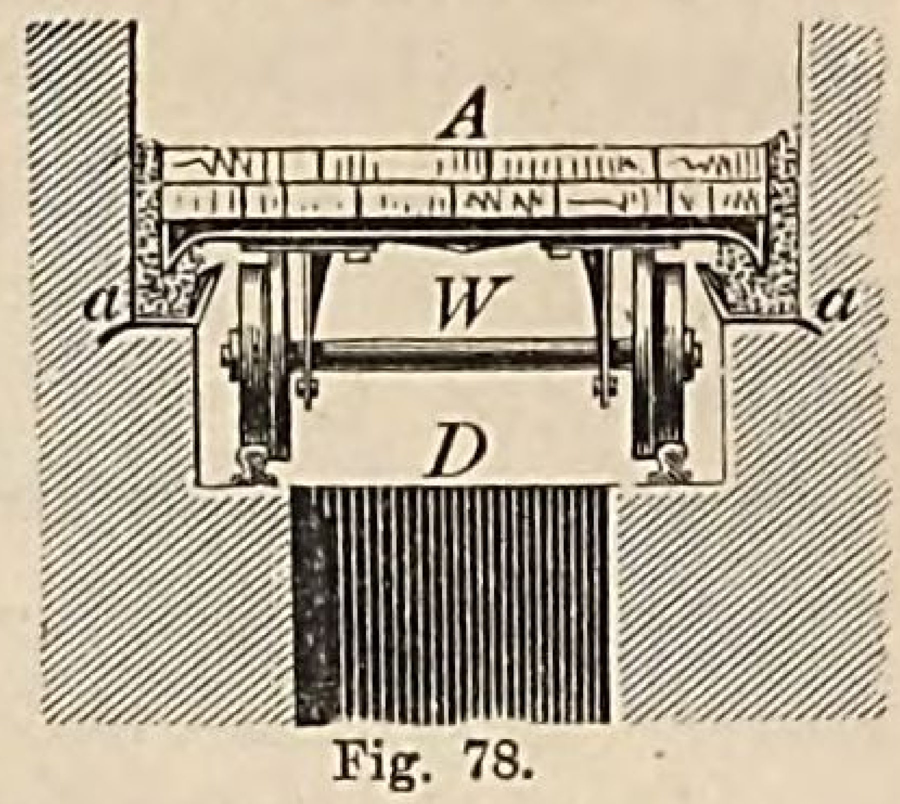


Fig. 78.

Einteilung der Thonwaren. Man kann einteilen in A. Thonwaren mit verglastem, nicht porösem Scherben, d. i. Grundmasse. Der Scherben ist auf dem Bruch dicht und glänzend, undurchlässig für Gase und Flüssigkeiten und klebt nicht an der Zunge; er besitzt grofse Härte und wird von Stahl nicht geritzt. Zum Brennen bedarf er einer hohen Temperatur. Ist das Produkt weifs, so heifst es Porzellan; dasselbe wird noch mit einer Glasur überzogen. Unglasiert heifst die weifse Ware Biscuit. Mehr oder weniger gefärbt, ohne und mit Glasur (Salzglasur) heifst es Steinzeug.

B. Thonwaren mit wenig oder nicht gesintertem, porösem Scherben. Der Scherben ist auf dem Bruch matt, erdig, durchlässig für Gase und Flüssigkeiten, letztere einsaugend, an der Zunge klebend; wird von Stahl geritzt, die Brenntemperatur ist niedriger. Fayence oder Steingut ist fast weifs bis grau oder gelblich, das ordinäre Töpfergeschirr stark gefärbt. Die Glasur, welche hier notwendig ist, um die Gefäfse undurchlässig zu machen, schmilzt niedriger und enthält meist Blei. Unglasiert sind die porösen Thonröhren, -pfeifen, feuerfeste Ziegel, Ziegelsteine etc.

Die beiden Gruppen sind aber keineswegs scharf von einander zu trennen, vielmehr giebt es zahlreiche Thonwaren mit mittlerem Sinterungsgrad. Zwischen den Gruppen „Steinzeug“ und „Steingut“ z. B. giebt es zahlreiche Übergänge; und mit dem Frittenporzellan schliefsen sich die Thonwaren an Glas an.

Nach der Verwendung könnte man die Thonwaren einteilen in A. Gefäfse (Geräte, Schmucksachen) und B. Baumaterialien.

A. Thonwaren mit verglastem Scherben.

Porzellan.

Das Porzellan ist die edelste der Thonwaren. Der Scherben ist mehr als gesintert, die Poren des ungeschmolzenen Skeletts sind durch geschmolzene Silicate vollständig ausgefüllt, so dafs die Masse durch-

scheinend geworden ist und auf dem Bruche stark glänzt. Porzellan ist härter als Glas und Stahl, und viel widerstandsfähiger gegen Temperaturwechsel und gegen chemische Einwirkungen als Glas. Man unterscheidet

a) gewöhnliches, glasiertes Porzellan; der Scherben ist mit einer geschmolzenen durchsichtigen Erdglasur überzogen. Das Porzellan heifst echtes oder Hartporzellan, wenn die Grundmasse wesentlich Kaolin enthält und die Glasur eine Erdglasur ist; Fritten- oder Weichporzellan, wenn die Grundmasse noch viel andere Stoffe von niedrigerem Sinterungs- und Schmelzgrad enthält;

b) unglasiertes Porzellan: Biscuit, auch Parian, Statuenporzellan.

Hartporzellan.

Der Scherben besteht wesentlich aus Kaolin, die Glasur zum grofsen Teil aus Feldspat. Rohstoffe. 1. Kaolin. Wichtige Fundorte für Kaolin sind: Morl, Sennewitz und Trotha bei Halle, durch Verwitterung von Porphyr entstanden, Rohstoff für die Berliner Manufaktur; Seilitz bei Meifsen, aus Porphyr, für die Meifsener Fabrik; St. Yrieix bei Limoges, aus Gneifs, für die Fabriken in Sèvres und Limoges; Zettlitz bei Karlsbad, Amberg, Passau, Cornwall (aus Granit), China, Japan, Nord-Amerika. Vgl. S. 227. — 2. Feldspat: $6SiO_2, Al_2O_3, K_2O$, z. B. Norwegischer mit 64,3 % SiO_2, 19,4 % Al_2O_3, 0,14 % Fe_2O_3, 0,35 % MgO, 12,9 % K_2O, 2,1 % Na_2O und 0,6 % Glühverlust; die Formel verlangt 64,8 % SiO_2, 18,3 % Al_2O_3, 16,9 % K_2O. — 3. Quarz, weifser Sand, Feuerstein. — 4. Kalkspat, Kreide, Magnesit, auch Gips für die Glasur. — 5. Eventuell Porzellanscherben.

Herstellung der Masse. Je nach der Beschaffenheit des Kaolins werden diesem mehr oder weniger Feldspat und Quarz als Flufsmittel zugesetzt. Die Mischungsverhältnisse sind bestimmten Brenntemperaturen angepafst und werden für ein und dasselbe Porzellan möglichst festgehalten; je weniger Flufsmittel neben Kaolin vorhanden sind, desto schwerer ist Porzellan zu brennen, aber desto widerstandsfähiger wird es, namentlich gegen Temperaturwechsel. Man berechnet auf „Thonsubstanz“, Quarz und Feldspat. Die Berliner Manufaktur mischt für ihr gewöhnliches Porzellan 100 Kaolin von Sennewitz und etwa 30 Feldspat, ohne Quarz, weil der Kaolin schon genügend davon enthält, event. mit Zusatz von Kaolin von Zettlitz (S. 227); die Mischung enthält 55,0 % Thonsubstanz, 22,5 Quarz und 22,5 Feldspat. Die Masse für chemische Geräte mufs mehr Thonsubstanz enthalten, damit sie widerstandsfähiger wird, diejenige für Ornamente ebenfalls, damit sie plastischer wird. Der feldspatreiche Kaolin von Yrieix bedarf nur eines Zusatzes von Quarz. Nach Seger enthalten die Massen der europäischen Hartporzellane 42—66 % Thonsubstanz, 17—37 % Feldspat und 12—30 % Quarz

mit 53—67 % SiO_2 und 23—29 % Al_2O_3. Thonerde-ärmere Massen geben Weichporzellane (S. 245). Durch Zusammensetzen der Masse aus reiner Kieselsäure, Thonerde, Alkali u. s. w. in dem richtigen Verhältnis entsteht kein Porzellan, sondern ein leichter schmelzendes fleckiges Email.

Glasur. Die Glasur für Hartporzellan ist eine Erdglasur, ein kieselsäure- und thonerdereiches bleifreies Glas, durchsichtig, von hoher Schmelztemperatur; sie enthält dieselben Gemengteile wie die Masse, nur in anderem Verhältnis mit vorwiegendem Feldspat; dazu werden noch Flufsmittel wie Marmor, auch Magnesit zugemischt. In der Berliner Manufaktur wird die Glasur aus Feldspat, Kaolin, Quarz und Marmor und event. Magnesit ähnlich wie die Segerschen Normalkegel (S. 230) gemischt; in Sèvres wendet man Pegmatit von St. Yrieix an, welcher aus 8,9 % Thonsubstanz, 36,5 % Quarz und 54,6 % Feldspat besteht, beides giebt Gläser mit 73—79 % SiO_2, 13—14,8 % Al_2O_3 (0,5 % Fe_2O_3), 1—5 % CaO, bis 1,2 % MgO und 1—8 % Alkali. Je quarzreicher die Masse, um so mehr Kalk mufs die Glasur enthalten. Eine vollkommene Glasur haftet fest auf der Masse und benetzt sie gut, besitzt dasselbe Schwindungs- und dasselbe Ausdehnungsvermögen wie diese, so dafs sie weder beim Brennen noch nach dem Erkalten und beim Gebrauche Sprünge oder Haarrisse bekommt; sie darf nicht zu leicht schmelzen, nicht in Tropfen abfliefsen oder von der Masse aufgesogen werden. Alle diese Bedingungen werden am besten erfüllt, wenn die Zusammensetzung der Glasur sich möglichst derjenigen der Masse nähert, d. h. wenn sie reich an Thonerde ist; die gewöhnlichen thonerdefreien, kalkreichen Gläser springen von der Porzellanmasse ab. („Krackeliertes" Porzellan enthält zwei Glasuren, von denen die obere durch Haarrisse zerklüftet ist.) Die Glasur soll ferner Glanz besitzen, vollkommen geschmolzen und durchsichtig sein, soll frei von allen Bläschen und Flecken und härter als Stahl sein.

Der Kaolin wird geschlämmt, um unverwittertes Urgestein etc. zu entfernen; Feldspat und Quarz werden geglüht und abgeschreckt, dann auf granitnen Kollergängen und in Kugelmühlen mit Porzellanauskleidung trocken, oder in Trommeln nafs zerkleinert. Das Gemenge wird nafs innig gemischt und der Brei in Filterpressen unter starkem Druck (bis 10 Atm.) möglichst trocken geprefst. Darauf wird die Masse durch Kneten, Schlagen und Treten gedichtet, von Luftblasen befreit und gemengt und endlich durch mehrmonatliches Liegenlassen unter etwas Wasser noch weiter homogen und plastisch gemacht. Verunreinigungen durch Eisen und Staub sind zu vermeiden, letzterer kann beim Brennen Bläschen erzeugen.

Das Formen der Masse ist wegen ihrer verhältnismäfsig geringen Bildsamkeit schwieriger als bei anderen Thonwaren. Das Hauptwerkzeug des Formers ist die über die ganze Erde verbreitete Töpferscheibe, eine horizontale Drehscheibe, welche durch die Füfse, seltener durch Maschinenkraft getrieben

wird; auf dieser werden runde (auch ovale, auf elliptisch rotierenden Ovalmaschinen) Gefäfse mit freier Hand und mit Zuhülfenahme von Streichplatten (Schablonen) aus Messing mit dem Profil des zu formenden Gegenstandes angefertigt. Oder man formt roh auf der Töpferscheibe, und drückt den Gegenstand in Gipsformen oder in Formen aus porös gebranntem Thon mit einem feuchten Schwamm fest ein. Teller werden aus dünnen Thonlappen, „Schwarten", geformt, die mit der Innenseite über eine Gipsform gedrückt und aufsen auf der Töpferscheibe mit der Schablone profiliert werden. Die porösen Formen saugen Wasser aus dem Thon an, so dafs der geformte Gegenstand Festigkeit bekommt; sie ermöglichen sogar das Giefsen der breiförmigen Masse. Die kompliziertesten Hohlgefäfse, seltener auch Teller, werden durch Giefsen in Gipsformen hergestellt, so, dafs die Luft entweichen kann; die rasch mittrocknende Masse kann zur Erzielung gröfserer Dicke nochmals mit Brei übergossen werden, wobei sie selbst Wasser aufsaugt. Mehrere Teile eines Gefäfses oder einer Figur können leicht durch Brei, „Schlicker", fest mit einander verkittet werden; die berühmten Meifsener Nippfiguren werden aus unzähligen einzelnen, in Gipsformen geprefsten Teilchen zusammengekittet. Viele Gegenstände formt man ganz aus freier Hand. — Gleichmäfsiger Druck beim Formen ist wesentlich; Fehler, die zunächst unsichtbar sind, kommen sicher beim Brennen zum Vorschein durch ungleiches Schwinden, Verziehen, Reifsen, Aufdrehen gedrehter Sachen, so dafs z. B. der Henkel eines Topfes nach dem Brande schief steht.

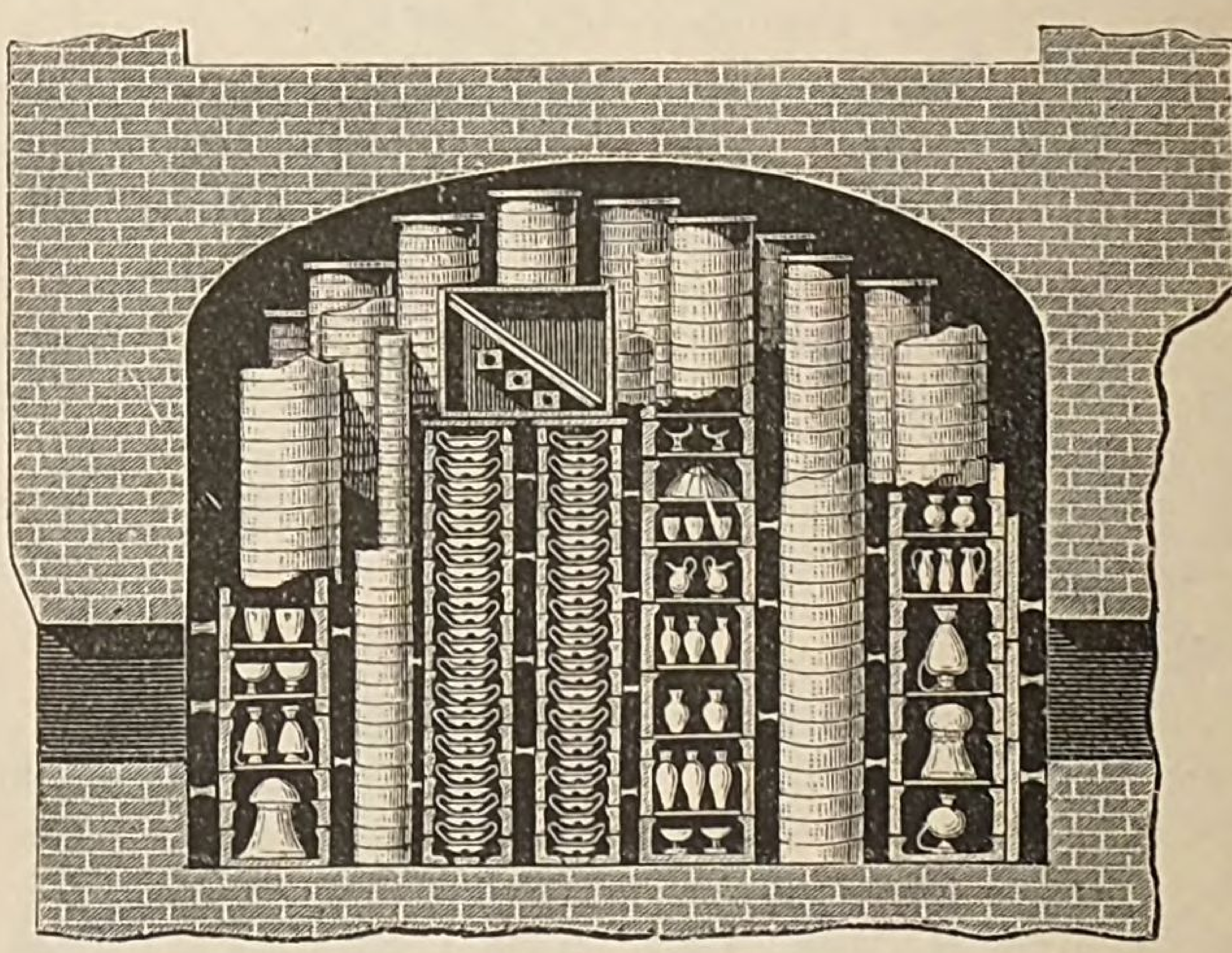


Fig. 79.

B r e n n e n und G l a s i e r e n. Glasiertes Porzellan wird zweimal gebrannt, einmal ohne und einmal mit der Glasur. Nach sehr langsamem Trocknen im Schatten wird der sehr zerbrechliche Gegenstand „v e r g l ü h t", „roh gebrannt", bei Rotglut, etwa 700—800°, nur damit er genügend Festigkeit und Porosität zur Aufnahme der Glasur bekommt; dann wird glasiert. Das fein zerkleinerte Glasurgemisch wird mit Wasser zu Brei angerührt und das verglühte Porzellan

durch diesen hindurchgezogen, wobei er je nach Konsistenz, Geschwindigkeit des Durchziehens und Porosität des Scherbens in gewünschter Dicke haften bleibt.

Nach dem Trocknen folgt das Glatt- oder Garbrennen im Scharffeuerraum des Porzellanofens oder im Gaskammerofen (S. 237); bei etwa 1600° C., unterhalb der Platinschmelztemperatur; für die feinste Ware zieht man noch immer den alten Porzellanofen mit Holzfeuerung (S. 232) vor. Damit das Porzellan nicht durch Flugstaub verunreinigt wird, wird es sowohl beim Roh-, wie beim Glattbrand in Kapseln (Kassetten) von feuerfestem Thon eingesetzt, Fig. 79, welche aus feuerfestem „Kapselthon“ (strengflüssiger als die Porzellanmasse) geformt und im Gaskammerofen gebrannt werden. Damit das Porzellan frei schwinden kann (der Gesamtschwund beträgt durchschnittlich 13 % linear, wovon $^1/_4$ auf den Rohbrand, $^3/_4$ auf den Glattbrand kommen), steht es in der Kapsel auf einer Scheibe von verglühtem Thon von demselben Schwindungsvermögen; an der Berührungsstelle wird die Glasur entfernt, damit das Stück nicht festbrennt, — Erkennungszeichen für Porzellan. Da das Porzellan zu erweichen beginnt, müssen gröfsere Stücke, namentlich an den schwerer belasteten Stellen gestützt werden. Der Fortgang des Brennens wird durch Schaulöcher und an herausgenommenen Proben beobachtet; die Dauer des Glattbrandes beträgt etwa 24 Stunden. 1 Teil Porzellan erfordert 1,5 bis 3,0 Teile Steinkohle zum Glattbrand.

Nach dem Brennen wird sortiert in Feingut, Mittelgut, Ausschufs und Bruch. Der Verlust ist bedeutend durch Verbiegungen, rissige Glasur und Masse, Blasen, Flecke durch Rufs oder Kapselstückchen; namentlich tritt leicht eine gelbliche Färbung ein durch Eisenoxyd im Oxydationsfeuer bezw. durch die oxydierende Luft beim Abkühlen; man kann dies vermeiden durch Reduktionsfeuer und durch Beschleunigung der Abkühlung (Seger). Ein gröfseres Service, ganz fehlerfrei und von tadellosem Weifs, ist eine Seltenheit.

Porzellanmalerei und -Dekoration. Die Farbstoffe, mit denen Porzellan bemalt wird, sind sehr dünn aufgetragene meist opake Gläser. Man unterscheidet: Unterglasur- oder Scharffeuerfarben und Muffel- oder Emailfarben; die ersteren werden unter der Glasur auf den Scherben aufgetragen, und mit der Glasur im Scharffeuer eingebrannt und sind echt, schön glänzend, meist ein wenig ausgelaufen; letztere werden auf das fertige, glattgebrannte glasierte Porzellan aufgemalt und bei viel niedriger Temperatur in Muffelöfen eingebrannt, sind etwas relief, nutzen sich leichter ab und besitzen weniger Glanz. Leider giebt es nur wenige Unterglasurfarben, welche die hohe Temperatur und die reduzierende Atmosphäre des Scharffeuers vertragen; dazu kommt noch, dafs die färbenden Metalloxyde gute Flufsmittel sind, welche die Strengflüssigkeit des Hartporzellans beeinträchtigen. Der Schwerpunkt der Porzellanmalerei liegt in den sehr mannigfaltigen Muffelfarben.

Die beste Unterglasurfarbe ist Kobaltblau, schon früh den Chinesen bekannt und zu allen Zeiten benutzt (Meifsener Zwiebelmuster), neigt aber zum Verdampfen und starkem Auslaufen; nächstdem Chrom-

oxyd für Grün und rote Pinkfarben (s. u.), auch Uranoxydul für Schwarz, weniger gut sind Eisenoxyd und Manganoxyd für gelb, rot bis schwarzbraun. Die Metalloxyde werden mit Glasurmischung versetzt aufgetragen. Mittels des Uranschwarz werden z. B. Kupferstiche durch Druck auf Porzellan übertragen.

Die Email- oder Muffelfarben sind gefärbte Bleigläser, mit mehr suspendierten als gelösten färbenden Oxyden. Man schmilzt das Oxyd mit „Flufs", welcher gewöhnlich aus 3 Mennige und 1 Quarz, oder aus 3 Mennige, 1 Quarz und $^1/_2$ Borax besteht, zusammen, pulvert fein und malt mit dickem Terpentinöl oder Lavendelöl auf die Glasur; das Öl darf beim nachherigen Verdampfen keine Kohle zurücklassen. Die Farben besitzen in der Regel schon den Farbenton, welchen sie nachher beim Brande bekommen sollen.

Blau ist auch hier Kobaltblau, aus 1 Co_2O_3 (oder CO_3Co), 2 CO_3Zn und 5 Flufs geschmolzen; das Zink dient allgemein als Schönungsmittel der Farbe. — Grün ist Chromgrün oder Kupfergrün; letzteres ist weniger beständig und läuft leicht aus. — Gelb: Antimonsaures Blei, auch Titanoxyd und Uranoxyd. — Gelbrot, fleisch-, ziegel-, blutrot und rotbraun: Eisenoxyd, dessen Färbung nach seiner Darstellung verschieden ist; durch Zusätze von Gelb etc. entstehen neue Nüancen. — Braun bis Schwarz färbt Manganoxyd. — Schwarz: Uran und metallisches Iridium, letzteres sehr echt und rein, so dafs mit Weifs Grau entsteht; weniger reines Schwarz geben Mischungen von Kobalt-, Kupfer-, Eisen- und Manganoxyden. — Weifs: Zinnoxyd. — Carminrot: Goldpurpur, d. i. auf Zinnoxyd niedergeschlagenes metallisches Gold (Cassius' Goldpurpur); statt auf Zinnoxyd läfst sich Gold auch in derselben Weise auf Aluminiumoxyd und anderen Metalloxyden niederschlagen. (Gold ist in dünnen Blättchen grün, in noch dünneren aber violett durchsichtig.) Zusatz von Silber giebt dunklere Nüancen. Ein anderes Rot ist die „Pinkfarbe", chromsaures Zinnoxyd.

Das Vergolden des Porzellans geschieht nach zwei Methoden; die „Feuervergoldung" besteht in einem Aufmalen von, aus conc. Goldchloridlösung mittels Schwefliger Säure gefälltem, wismuthaltigem Goldpulver, mit Flufs gemengt, Einbrennen und Polieren; erst durch das Polieren erscheint der Goldglanz. Weniger echt, aber viel billiger ist die „Glanzvergolduug"; man trägt eine etwa 15 prozentige Lösung von Gold in geschwefelten Ölen (Goldbalsam) auf und brennt ein, es entsteht sogleich ein äufserst dünner Überzug von metallglänzendem Gold.

Zum Versilbern ist Silber wenig geeignet, weil es leicht wegbrennt oder anläuft; besser ist ein Gemisch von Goldpurpur und Platin, die Färbung des Goldes wird durch diejenige des Platins vollständig verdeckt.

Das Einbrennen geschieht in würfelförmigen Muffeln mit herausnehmbarer Vorderwand, Schauloch und Esse für das verdampfende Öl. Man erhitzt von aufsen mit Holz- oder Gasfeuer, unter fortwährendem Beobachten, bis die Farben eben schmelzen. Bei vollem Flufs laufen sie durcheinander, ungeschmolzen besitzen sie keinen Glanz und haften nicht. Reduktionsfeuer ist durchaus zu vermeiden. Temperatur Rotglut. Oft sind mehrere Brände erforderlich.

Weichporzellane.

Die durch die Sèvres-Manufaktur im vorigen Jährhundert eingeführten, jetzt wieder beliebt gewordenen Weichporzellane sind Porzellane von niederer Brenntemperatur als Hartporzellan; sie sind in ihrer Zusammensetzung aufserordentlich verschieden, aber immer arm an Thonerde und reich an Kieselsäure. Sie nähern sich in Zusammensetzung und Eigenschaften dem Glas, vertragen keinen raschen Temperaturwechsel und werden deshalb häufig sehr dünnwandig hergestellt.

Das Frittenporzellan von Sèvres, 1756—1800 hergestellt, als „altes Sèvres" durch zierliche Formen, Dünne, Durchsichtigkeit und glänzende Bemalung berühmt, enthielt gar keinen Kaolin; ein Gemisch von 60 Sand, 21,8 Salpeter, 7,2 NaCl, 3,7 Alaun, 3,7 Gips und 3,7 Soda wurde gefrittet, um die flüchtigen Säuren auszutreiben, und zu 75 Teilen „Fritte" wurden 17 Kreide und 8 Kalkmergel hinzugesetzt. Etwas Leim oder Gummi mufsten die Masse plastisch machen. Nach dem Formen wurde roh gebrannt, dann mit einer Bleiglasur überzogen und zum zweiten Male gebrannt, diesmal schwächer als das erste Mal, wegen des niedrigen Schmelzpunktes der Bleiglasur. Die aufgemalten Farben schmelzen mit der Bleiglasur leicht zusammen und bekommen hohen Glanz. Die Fabrikation war sehr schwierig und gab viel Ausschufs ($^3/_4$), weil wegen der Flüchtigkeit der Alkalien die Zusammensetzung wechselte und weil die Masse leicht zusammenfiel. Heute hat man die Fabrikation mit einer anders zusammengesetzten Masse (80,3 % SiO_2, 2,6 % Al_2O_3, 13,3 % CaO und 3,8 % Allkali), deren Brenntemperatur bei 1300° liegt, wieder aufgenommen.

Die Masse des englischen Knochenporzellans besteht aus Kaolin, plastischem Thon und viel Flufsmitteln: Feuerstein, Cornishstone (teilweise verwitterter quarzhaltiger Feldspat) und Knochenasche, auch Gips. Die Glasur ist Bleiglasur.

Zu den Weichporzellanen sind auch die chinesischen (seladongrünen) und japanischen stark durchscheinenden sehr dünnwandigen Porzellane zu zählen. Die japanischen Massen enthalten 25—35 % Thonsubstanz, 20—35 % Feldspat und 40—45 % Quarz, sind also viel quarzreicher und thonärmer als unsere Hartporzellane. Auf dieser Masse haftet eine dem gewöhnlichen Glas ähnliche, thonerde- und kalkreiche, Glasur, welche erheblich mehr Kalk als die Hartporzellanglasuren enthält; und auf diese lassen sich durchsichtige Emailgläser stark relief aufbrennen, welche auf Hartporzellanglasur abspringen. Die Berliner Manufaktur hat diesen asiatischen Weichporzellanen das

Segerporzellan nachgebildet, dessen Masse aus 25 % Thonsubstanz, 30 Feldspat und 45 Quarz unter Mitanwendung von weifsbrennenden plastischen Thonen, welche das Formen dieser Masse ermöglichen, und dessen Glasur nach der Formel 8 SiO_2, 1 Al_2O_3, 1,4 CaO, 0,6 K_2O zusammengesetzt, also bleifrei ist. Die Brenntemperatur liegt bei 1300—1350°. Ersetzt man den Kalk in der Glasur teilweise durch äquivalente Mengen färbender Metalloxyde, so erhält man die durchsichtigen gefärbten Gläser, welche in dicker Schicht „pastös" aufgebrannt werden können. Charakteristisch für Seger-Porzellan ist das Elfenbein-

gelb des Grundes, durch Oxydationsfeuer hervorgebracht; auch eine dem Chinesisch-Rot nachgebildete schöne opake Kupferoxydul-Glasurfarbe. Farbige und ungefärbte Glasuren werden im Holzfeuer ohne Muffeln aufgebrannt.

Unglasiertes Porzellan.

Biscuit heifst die nur einmal im Scharffeuer gebrannte, unglasierte Masse des Hartporzellans. Der Scherben ist verglast, wie der des Hartporzellans, die Oberfläche rauh und matt und die Form ist scharf erhalten. Man benutzt es deshalb für Statuen, Reliefs u. dgl., hat aber dabei mit dem starken Schwinden zu kämpfen.

Parian, nach dem parischen Marmor benannt, ist eine in England und Frankreich aus Weichporzellan-Masse hergestellte ähnliche Ware, ausgezeichnet durch etwas gelblichen, warmen Ton.

Steinzeug.

Zu den Thonwaren mit verglastem Scherben gehört das Steinzeug, auch Klinkware genannt, welches nicht durchscheinend ist, wie Porzellan, selten fast weifs (feines Steinzeug), meist grau, gelb und braun gefärbt ist (gemeines Steinzeug); es wird auch bei hoher Temperatur gebrannt, aber bei niederer als Hartporzellan, ist klingend, hart, wird von Stahl nicht geritzt und ist sehr widerstandsfähig gegen chemische Agentien, auch ziemlich gegen Temperaturwechsel. Auch die feinsten Sorten sind billiger als Porzellan.

Feines Steinzeug ist die dem Porzellan sehr nahe stehende Wedgewoodware, von Wedgewood († 1795) in England, in der von ihm gegründeten Töpferstadt Etruria hergestellt, hochberühmt durch die an die Antiken sich anschliefsende Form und Plastik, in der Regel unglasiert, mit schönen matten Farben. Die Masse besteht aus China clay, plastischem Thon, Cornishstone, Feuerstein, Schwerspat, Gips u. s. w. — Grofsen Kunstwert besitzen die Vasen und Teller von Villeroi & Boch in Mettlach, mit eingebrannten farbigen Thonen „Chromolith“, dessen Fabrikation kürzlich eingestellt ist.

Zum gemeinen Steinzeug gehört das altdeutsche (Coblenzer, Nassauisches, Flandrisches) Geschirr, im 16. und 17. Jahrhundert in Deutschland allgemein verbreitet und jetzt wieder in Mode gekommen, meist grau mit blauer Bemalung und reich ornamentiert, auch in roter und brauner Masse hergestellt (französisches und englisches Steinzeug ist meist braun). Es dient zu Trinkkrügen, Mineralwasserflaschen, Einmachgefäfsen und jetzt namentlich für chemische säurefeste Geräte: Bombonnes, Kondensationstürme, Retorten, Kühlschlangen, Röhren u. s. w. Als Rohstoffe dienen feuerfeste, aber dicht sinternde Thone, z. B. der von

Vallendar bei Coblenz, welche schon genügend Flufsmittel enthalten, nur bei Sandmangel noch einen Zusatz von Sand bekommen zur Verminderung des Schwindens. Die Masse wird, von gröberen Beimengungen getrennt, mit Thonknetmaschinen verarbeitet, auf der Töpferscheibe geformt und event. die schönen Reliefs mit Gips- oder Metallformen eingedrückt oder aufgeklebt. Man brennt nur einmal, ohne Kapseln, z. B. im Casseler Ofen, bis die Masse dicht gesintert und stahlhart ist. Durch das mehrere Tage dauernde Brennen wird der Preis bedeutend höher, als der für gemeine Töpferware. Glasur ist entbehrlich; oft jedoch wird durch Einwerfen von Kochsalz in den Ofen eine dünne Salzglasur gegeben; das Kochsalz verdampft, bildet mit den Wasserdämpfen der Feuergase Salzsäure und auf der Ware einen dünnen schmelzenden Überzug von Natrondoppelsilicaten.

Zum Steinzeug gehören auch die Röhren für Wasserleitungen und Abwässer, meist mit brauner Erdglasur versehen; ferner die harten Fufsbodenfliesen, Trottoirplatten, „Mettlacher Plättchen“, sowie die hartgebrannten Ziegelsteine, die „Klinker“ (s. u.). Die Herstellung farbiger Fliesen geschieht nach Minton durch Zusammenpressen trockener Pulver verschiedenfarbiger Thone von gleichem Schwindungsgrad und darauf folgendes Brennen bei hoher Temperatur.

Den Übergang zum gemeinen Töpfergeschirr bildet das Bunzlauer Geschirr, aufsen mit leicht schmelzendem ockerigem alkalireichem oder mit Pottasche versetztem Thon braun glasiert, innen oft weifs durch ebenfalls bleifreie Erdglasur; bei hoher Temperatur (1300°) bis zum starken Sintern gebrannt, so dafs Glasur und Masse sehr widerstandsfähig gegen chemische Agentien sind. Man brennt nur einmal ohne Kapseln in liegenden Öfen.

Feuerfeste Steine s. u.

B. Thonwaren mit porösem Scherben.

Fayence oder Steingut

nennt man heute alle glasierten Thonwaren mit erdigem Bruch; die feine Fayence, das Porzellan nachahmend, mit weifsem oder fast weifsem Scherben und durchsichtiger Bleiglasur; die gemeine Fayence mit mehr oder weniger gefärbtem Scherben und undurchsichtiger weifser Zinn- Blei- oder farbiger Glasur.

Die Masse der feinen Fayence besteht aus fast weifs brennenden feuerfesten plastischen Thonen, z. B. dem von Löthain bei Meifsen, Fayence- und Pfeifenthonen; dazu Sand oder Quarz, event. auch Feldspat etc. Die Glasur ist in der Regel eine Bleiglasur, aus Thonen, Quarz, Alkali und Mennige gemischt, deren Schmelzpunkt durch wechselnden

Bleigehalt leicht zu regeln ist; doch zeigt die Bleiglasur meist Haarrisse. Ist der Bleigehalt nicht zu hoch und war die Glasurmischung mit dem Bleioxyd für sich gut durchgeschmolzen, so ist eine Lösung des Bleis durch essigsaure Flüssigkeiten kaum zu befürchten. Farblose bleifreie Glasuren (nach Seger) lassen sich nur durch Zusatz von Borsäure herstellen, wenn sie den für Steingut erforderlichen niederen Schmelzpunkt haben sollen, und solche sind wegen des höheren Preises bisher nur wenig eingeführt.

Steingut wird zweimal in Kapseln gebrannt, das erste Mal ohne Glasur stärker, bei etwa Goldschmelzhitze, das zweite Mal mit derselben schwächer. Weil das Schwinden erheblich geringer ist als beim Porzellan und kein Erweichen stattfindet, können die Gegenstände in den Kapseln, durch Thonstäbe mit Spitzen gestützt, in grofser Zahl über und neben einander geschichtet werden; sie liegen nicht mit dem Boden auf und die Glasur wird deshalb nirgends entfernt (Unterscheidungsmerkmal von Porzellan). Verluste durch Verziehen und Risse sind nur gering; überhaupt ist die ganze Herstellung viel einfacher und billiger als die des Porzellans. Die Farben werden fast immer als Unterglasurfarben vor dem Glasieren aufgetragen, meist durch Aufmalen mit Schablonen oder durch Aufkleben von mit Harzfarben bedrucktem feinem Papier, welches letztere nachher unter Zurücklassung der Farbe auf dem Steingut, mit Wasser wieder abgelöst wird.

Steingut wird von Stahl geritzt, ist zerbrechlicher als Porzellan, verträgt aber oft recht gut starke Temperaturwechsel. In neuerer Zeit werden in England (z. B. Davenport) und von Villeroi & Boch in Mettlach und Dresden feine Steingutwaren („Halbporzellan") hergestellt, welche wegen ihrer geschmackvollen Form und Dekoration in einfacheren Haushaltungen dem teureren Porzellan erfolgreich Konkurrenz gemacht haben. Die beliebte Crêmefarbe wird hier mit Rutil erzeugt, das Auslaufen des Kobaltblaus bewirkt man durch Einlegen eines Stückchens Chlorblei in die Kapseln.

Zu dem gemeinen Steingut mit gefärbtem Scherben und undurchsichtiger Glasur gehören die Vasen und Ziergeräte, welche man heute als M a j o l i k a bezeichnet, die durch reiche Plastik und die glänzenden Emailfarben hohen Kunstwert besitzen können. Sehr geschätzt sind die ungarischen Majoliken, z. B. aus Fünfkirchen, mit fast weifser Grundmasse und durchsichtiger Glasur, ausgezeichnet durch geschmackvolle, glänzende Farben, welche auf die Glasur pastös aufgetragen und in einem dritten Brande aufgebrannt werden. Die altitalischen Majoliken (z. B. aus Gubbio) besitzen oft durch dünne Metallüberzüge hergestellte Lüsterfarben (S. 222). — Die O f e n k a c h e l n, die glasierten Wandfliesen etc. sind ebenfalls gemeine Fayence mit Bleiglasuren.

Das gemeine Töpfergeschirr, gelb, rot, braun, grau gefärbt, schliefst sich an die Fayence an; die Masse besteht aus gemeinem Töpferthon, der mehr oder weniger leicht schmilzt und deshalb bei niedriger Temperatur gebrannt wird; die Glasur, aus Thon und Bleiglätte mit färbenden Metalloxyden gemischt, ist, um den Schmelzpunkt zu erniedrigen, oft so bleireich, dafs sich davon in essigsauren Flüssigkeiten löst. Solche Glasuren sind durch Reichsgesetz verboten. Die Glasur wird durch Eintauchen des lufttrockenen Gefäfses, oder durch Begiefsen, oder trocken durch Bestäuben aufgetragen; häufig erhält das Gefäfs vor der Glasur noch einen „Angufs", „Engobe", von einer feineren, weifsen oder farbigen Thonmasse. Man brennt bis zum Schmelzen der Glasur, oft kaum bis zur Rotglut.

Unglasiertes Steingut, Terra cotta, „Verglühglut", dient zu Statuetten, Thonpfeifen, Blumentöpfen, Zellen für galvanische Batterien, Drainröhren und Wasserkühlern, Alcarazzas (Spanien); letztere, welche zum Kühlhalten des Trinkwassers in südlichen Ländern dienen, werden aus Thon gebrannt, der zur Vergröfserung der Porosität mit Kohle vermischt war.

Ziegel.[1]). Die gewöhnlichen gebrannten Mauerziegel, Backsteine (Normalformat in Deutschland $25 \times 12 \times 6{,}5$ cm, Gewicht etwa 4 kg), sind poröse Thonwaren, bis zum beginnenden Sintern gebrannt. Der dazu benutzte Thon, Lehm, enthält meist viel Eisen und Kalk, soll aber keine gröfseren Stücke Kies, Kalkstein, Gips, Schwefelkies etc. einschliefsen, weil diese die Haltbarkeit sehr beeinträchtigen; ein Gehalt selbst von 25 % fein pulverigem CO_3Ca schadet nichts. Man läfst den Thon häufig, damit er plastischer und homogener wird, „auswintern" oder „aussommern" oder sumpft ihn ein, knetet und prefst ihn dann in Ziegelmaschinen, z. B. als Band ohne Ende aus einem Mundstück aus, und zerschneidet dies durch Drähte in Ziegel. Das Brennen geschieht fast ausschliefslich in Hoffmanns Ringofen, oder durch Feldbrand, bei etwa 1000°.

Mehr Sorgfalt erfordern die Verblendsteine, Formsteine, Hohlziegel, ebenso die besseren Dachziegel, welche härter gebrannt werden und eine bestimmte Farbe haben, oft auch glasiert sind. Hoffmann in Siegersdorf mischt dazu verschiedene Thone, welche vorher getrocknet, gesiebt und im Desintegrator zerkleinert werden; zum Brennen dienen dort 6 Hoffmann- und Escherich-Öfen (S. 238); die Brenntemperatur beträgt bis

[1]) Litt.: Heusinger von Waldegg-Kayser, die Ziegelfabrikation 1891.

1300°. Solche hart gebrannte Ziegel heifsen Klinker und dienen auch z. B. zum Pflastern von Fufssteigen.

Die gewöhnliche Farbe der gebrannten Ziegel ist rot, von Eisenoxyd; dagegen hellgelb, wenn wenig Eisen oder neben Eisen viel Kalk vorhanden ist. In starker Glühhitze wird die Farbe dunkeler, namentlich im Reduktionsfeuer („Schmauchfeuer"), welches Eisenoxydoxydul bildet und grau bis schwarz färbt. Leichter erhält man schwarze Ziegel durch Überziehen derselben mit einer Eisenglasur und Brennen bei beschränkter Luftzufuhr. Die Glasuren sind Erd- oder Bleiglasuren und werden in einem zweiten Brande bei niederer Temperatur in besonderen Öfen aufgebrannt. Die weifsen Auswitterungen auf Ziegelsteinen rühren von Sulfaten her, welche im Thon enthalten oder durch die SO_2 der Rauchgase gebildet sind. — Deutschland besitzt etwa 6000 Ziegeleien mit einer jährlichen Produktion von 3 Milliarden Ziegel; auf den Kopf der Bevölkerung kommen in Deutschland etwa 60, in England 90, in Nord-Amerika 130 Stück.

Feuerfeste Materialien.[1]) Unter Feuerfestigkeit hat man nicht nur Unschmelzbarkeit bei den gebräuchlichen Ofentemperaturen zu verstehen, sondern auch Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse. Das Gemäuer eines mit Gas geheizten Ofens leidet bei gleicher Temperatur weniger als eine den Angriffen von Flugasche ausgesetzte Steinkohlenfeuerung oder ein mit schmelzendem Glas gefüllter Hafen. Man hat deshalb für verschiedene Zwecke verschieden zusammengesetzte feuerfeste Materialien anzuwenden; widerstandsfähig gegen Alkalien sind basische, gegen die schmelzenden Gläser saure (kieselsäurereiche) Materialien. Der gebräuchlichste neutrale feuerfeste Stoff ist der Thon, gebrannt Chamotte, der um so feuerfester ist, je mehr er sich der Zusammensetzung des reinen Kaolins nähert, je weniger er namentlich basische Oxyde enthält (s. S. 229); dagegen enthält er oft viel Kieselsäure. An der Spitze steht der Zettlitzer Kaolin; die gewöhnlichen weifs brennenden Porzellanthone sind zu teuer; auch verlangt man von feuerfesten Thonen, dafs sie bei starker Glühhitze sintern und dicht werden, weil sie dicht den chemischen Agentien viel besser Widerstand leisten, als porös bleibende Kaoline. Geschätzte feuerfeste Thone finden sich in Deutschland z. B. bei Vallendar uud Mülheim (fast reine Thonsubstanz), bei Coblenz, Grofs-Almerode in Hessen, Passau und Klingenberg in Bayern, Hettenleidelheim, Saarau in Schlesien; Briesen in Mähren; berühmt sind die englischen Thone von Stourbridge und von Garnkirk.

[1]) Keller, Fabrikation und Anwendung feuerfester Steine 1890.

		Vallendar	Mülheim	Saarau (bester)	Garnkirk
SiO_2	gebunden	43,9	45,6	38,3	39,6
	als Sand	5,7	1,9	4,4	4,7
Al_2O_3		36,3	36,1	35,7	36,0
CaO		1,6	0,2	Spur	0,4
MgO		1,2	0,7	—	0,9
Fe_2O_3		1,2	2,7	1,0	1,0
K_2O (+ Na_2O)		0,5	1,0	1,1	1,6
H_2O und Organisches		9,5	11,8	19,5	15,0
		99,9	100,0	100,0	99,2

Selten wird der feuerfeste Thon für sich allein verarbeitet, weil er zu stark schwindet, man giebt ihm Zusätze von gebranntem Thon (Chamotte), von Quarzsand oder von Graphit, in gröberem oder feinerem Korn. Feuerfeste Chamottesteine müssen bei möglichst hoher Temperatur gebrannt werden, damit sie bei ihrer nachherigen Verwendung nicht erheblich weiter schwinden, und mit Chamottemörtel (Feuercement) zusammengefügt werden. Sehr feuerfest sind die englischen, Passauer und Grofsalmeroder, zum Schmelzen von Stahl dienenden Graphittiegel, aus Thon und Graphit gemengt. Die bekannten „hessischen“ Tiegel sind sehr kieselsäurereich und werden von schmelzenden Alkalien angegriffen.

Der beste saure feuerfeste Stoff ist reiner Quarz; die seit 30 Jahren in England, jetzt auch in Deutschland angefertigten Dinasteine bestehen fast nur aus Quarz; sie enthalten noch 1—2 % Kalk als Bindemittel, mit welchem die (groben) Quarzkörner bei sehr hoher Brenntemperatur eben sintern; mehr Kalk erniedrigt den Schmelzpunkt rasch. Die Quarzsteine haben die Eigenschaft, im Feuer zu wachsen, statt zu schwinden, eignen sich daher gut zu Gewölben, sind aber gegen Asche und basische Schlacken (Hochofen) wenig widerstandsfähig. Ausserordentlich schlechte Wärmeleiter sind die Kieselguhrsteine.

Basische Steine, welche namentlich zum Aussetzen der Bessemerbirnen für den Thomasprozefs dienen, werden aus stark gebranntem Magnesit oder Dolomit oder Kalk mit Zusatz von Bindemitteln (Flufsmitteln): Silicaten, Knochenasche, Gips und dgl. hergestellt; sie bedürfen einer um so höheren Temperatur zum Brennen, je weniger Bindemittel sie enthalten. Oder man mengt das gebrannte Magnesitpulver mit Teer und prefst bei 200 Atm. Druck zu Steinen. Das vorherige starke Brennen des Magnesits oder Dolomits ist nötig, um das nachherige Schwinden der Steine zu vermindern. Magnesitsteine haben sich u. a. auch zum Auskleiden der Hochofengestelle gegen basische Schlacken, selbst gegen saure, gut bewährt. — Kleine Kalk- und Magnesiatiegel werden aus gröfseren Stücken von gebranntem Kalk und Magnesit ausgeschnitten und ausgedreht.

Trockene Destillation

nennt man die mit Zersetzung verbundene Destillation organischer Stoffe; trockene, im Gegensatz zur Destillation mit Wasserdampf. Während z. B. Essigsäure und Benzol für sich erhitzt unzersetzt destillieren, Glycerin für sich allein nicht ohne Zersetzung, aber mit gespanntem Dampf unverändert flüchtig ist, lassen sich Zucker, Stärke, Cellulose und die übrigen Kohlenhydrate und zahlreiche andere, namentlich sauerstoffreiche Stoffe weder für sich allein noch mit Wasserdampf unzersetzt destillieren. Es treten beim Erhitzen, durch Vereinigung des Sauerstoffs und des Wasserstoffs zu Wasser und mit einem Teile des Kohlenstoffs zu neuen Verbindungen, die mannigfachsten Zersetzungsprodukte auf: Gase, Flüssigkeiten und feste Destillate, und Kohle bleibt zurück.

In der Grofsindustrie werden Steinkohle, Braunkohle und Holz der trocknen Destillation unterworfen. Die Leuchtgasindustrie stellt aus Steinkohlen als Hauptprodukt die bei der trockenen Destillation entweichenden Gase her, welche zur Beleuchtung dienen; sie gewinnt als Nebenprodukte die zurückbleibende Kohle, die Koks, ferner das ammoniakhaltige wässrige Destillat und den Steinkohlenteer, welcher, reich an aromatischen Kohlenwasserstoffen, eine Quelle für die künstlichen organischen Farbstoffe geworden ist. Die Kokereien, welche ebenfalls Steinkohle der trocknen Destillation unterwerfen, haben die Gewinnung guter Koks für die Metallurgie im Auge; die entweichenden Gase werden zum Heizen, und die übrigen Nebenprodukte nur in einzelnen Anstalten und nur so weit genützt, als es mit der Erzielung guter Koks vereinbar ist.

Die Köhler brennen in den Meilern Holzkohlen, wobei sie in der Regel die gasigen und flüssigen Destillate verloren geben; während in den Holzverkohlungsfabriken Holz in erster Linie zur Gewinnung der destillierenden Flüssigkeit, welche viel Essigsäure, Methylalkohol und Kreosot enthält, verkohlt wird. Die Paraffinfabriken erzeugen aus gewissen Braunkohlen festes Paraffin als Hauptprodukt, und flüssige Brennöle und Grudekoks als Nebenprodukte.

Der trockenen Destillation ähnliche chemische Zersetzungsprozesse vollziehen sich und haben sich seit Jahrtausenden vollzogen im gröfsten

Maſsstabe in der Natur. Steinkohle, Braunkohle und Torf sind entstanden aus der Cellulose und anderen Bestandteilen vorweltlicher Pflanzen, vermutlich bei niedriger Temperatur, durch Vermoderung, d. h. Verwesung bei Luftabschluſs oder beschränktem Luftzutritt; die dabei frei werdenden brennbaren Gase strömen noch heute an manchen Orten der Erde als „Naturgas", oder in Kohlengruben als „Grubengas" aus, während wir in dem Petroleum, dem Erdwachs und dem Asphalt vielleicht die flüssigen und festen Destillate vorweltlicher Tierleiber vor uns haben (s. Erdöl). Die natürlichen, nicht zu Ende geführten Vermoderungsprozesse fossiler Kohlen werden künstlich durch die trockene Destillation fort- und zu Ende geführt.

Die Produkte der trockenen Destillation sind verschieden nach Rohstoff und nach der Art des Erhitzens. Das sauerstoffreiche Holz liefert viel Gase, worunter neben Kohlenwasserstoffen viel Kohlensäure und Kohlenoxyd; von flüssigen Destillaten Kohlenwasserstoffe der Methanreihe von den Anfangsgliedern bis zu hoch siedenden, auch feste; die sauerstoffreiche Essigsäure, Methylalkohol, Aceton und andere Ketone, überhaupt viel Fettkörper; von den dichteren aromatischen Stoffen vorzugsweise methylierte Phenole, das Kreosot, und verhältnismäſsig wenig Kohle. Die Braunkohle, bituminöse Schiefer, auch Torf, geben ebenfalls viel Gase und Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, namentlich feste Paraffine, auch phenolartige Stoffe ähnlich dem Holz, aber wenig aromatische Kohlenwasserstoffe. Die kohlenstoffreiche und sauerstoffarme Steinkohle dagegen giebt viel Koks, weniger und kohlensäureärmere Gase, und ein flüssiges Destillat, welches arm an Fettkörpern ist, aber reich an aromatischen Stoffen, namentlich aromatischen Kohlenwasserstoffen: Benzol und Homologen, Napthalin, Anthracen u. a., sowie an Karbolsäure.

Die Steinkohle enthält neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auch Stickstoff und Schwefel, von ersterem 1—2, von letzterem etwa 1 $^0/_0$; dieselben bilden bei der trockenen Destillation Ammoniak und Schwefelwasserstoff neben kleineren Mengen Cyan, Schwefelkohlenstoff und organischen, namentlich aromatischen Stickstoff- und Schwefelverbindungen: Anilin- und Pyridinbasen, Nitrilen, Thiophen; ein Teil des Schwefels sowohl wie des Stickstoffs, zuweilen die gröſsere Hälfte von beiden, bleibt bei den Koks. Das schwefelfreie und stickstoffärmere Holz giebt wenig von diesen Destillaten. Die Kohle des aschearmen Holzes ist viel reiner und deshalb wertvoller, als die Koks der oft sehr aschereichen Steinkohlen.

Bei der trockenen Destillation der stickstoffreichen Knochen entstehen neben Ammoniak reichliche Mengen von Amiden und Nitrilen der Fett- und Benzolreihe, Pyridinbasen, Pyrrol u. a.

Von grofsem Einflufs auf die Beschaffenheit der Produkte der trockenen Destillation ist die Temperatur. Die Destillate sind ja nicht fertig gebildet in den Rohstoffen enthalten, sondern bilden sich erst beim Erhitzen, durch Vorgänge, die fast noch ganz in Dunkel gehüllt sind. Die vielleicht zunächst entstandenen Kohlenwasserstoffe der Methanreihe spalten bei Glühhitze Wasserstoff ab und gehen in Olefine und glühbeständigere aromatische Kohlenwasserstoffe über; nachgewiesen ist die Entstehung von Acetylen C_2H_2 aus Äthylen C_2H_4; Acetylen verdichtet sich bei Glühhitze zu Benzol:

$$3C_2H_2 = C_6H_6,$$

und weiter zu Naphtalin:

$$C_6H_6 + 2C_2H_2 = C_{10}H_8 + 2H.$$

Sauerstoffverbindungen können beim Glühen Wasser abspalten; Aceton kann sich unter Wasserabspaltung zu Trimethylbenzol (Mesitylen) verdichten:

$$3(CH_3)_2CO = C_6H_3(CH_3)_3 + 3H_2O.$$

Diese „Condensationen" sind stets von einer Zersetzung der kohlenstoffreichen Stoffe in Kohlenstoff einerseits und in Wasserstoff und Gase von einfachster Zusammensetzung (CH_4, CO_2, H_2O etc.) andererseits begleitet, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur und der Druck sind. Im allgemeinen treten bei hoher Destillationstemperatur vorwiegend aromatische Stoffe, bei niederer Fettkörper auf. Die natürliche Destillationstemperatur der Steinkohle ist eine hohe; wenn die Destillation sehr langsam bei niederer Temperatur, mit Luftverdünnung oder unter Einleiten von Wasserdampf vorgenommen wird, wird das Destillat reicher an Fettkörpern; wenn dagegen Holz oder Braunkohle, welche sich schon bei niedriger Temperatur zersetzen, in stark glühenden Retorten unter Druck destilliert, oder wenn die Destillate durch glühende Röhren geführt werden, so erhält man weniger Fettkörper und mehr aromatische.

Um daher aus Holz eine möglichst hohe Ausbeute an Essigsäure, oder aus Braunkohle möglichst viel Paraffin zu gewinnen, so destilliert man bei möglichst niedriger Temperatur unter rascher Entfernung der Destillate vom Feuerherd; erstrebt man aus Steinkohle viel leichte aromatische Kohlenwasserstoffe, so mufs die Destillationstemperatur eine mittlere sein, damit weder reichlich Paraffine noch Naphtalin entstehen; und soll ein gutes, d. h. kohlenstoffreiches Leuchtgas erzielt werden, so mufs das frei werdende Gas rasch den heifsen Retorten entzogen werden, damit die schweren Kohlenwasserstoffe nicht z. T. in festen Kohlenstoff und Wasserstoff zerfallen. Bei raschem Erhitzen der Steinkohlen in kleinen Retorten erhält man viel gutes Gas und wenig Koks; bei langsamem in grofsen Öfen, wo die Destillate länger einer hohen Temperatur ausgesetzt sind, viel Koks und wenig leuchtendes, kohlenstoffarmes Gas.

Im grofsen Ganzen mufs sich indessen die Praxis den natürlichen Destillationsbedingungen anschliefsen, so dafs die Beschaffenheit der Rohstoffe in erster Linie mafsgebend ist für die Beschaffenheit der Destillate.

Leuchtgas.

Litt.: Schilling, Handbuch für Steinkohlengas-Beleuchtung 3. Aufl. 1879.

Lichterzeugung überhaupt. Alle glühende Körper strahlen Licht aus, am meisten feste Körper, die bei 500^0 rot-, bei 1000^0 weifsglühend zu werden beginnen. Die Gase glühen im allgemeinen schwächer und erst bei viel höherer Temperatur, und um so leichter, je dichter sie sind.

Leuchtende Gase. Wasserstoff verbrennt in atmosphärischer Luft unter gewöhnlichen Umständen nur mit schwach bläulicher Flamme, im Sauerstoffgebläse jedoch, oder unter einem Drucke von 10—20 Atm. leuchtend. Stark leuchtend sind die Flammen des brennenden Phosphors und des Arsens, welche nur Gase enthalten, die Schwefelkohlenstoff-Stickoxyd-Flamme, das Natrium-, Lithium-, Thalliumlicht u. s. w. Glühende Gase und Dämpfe geben einzelne Spektrallinien, glühende feste Körper ein zusammenhängendes Spektrum.

Glühende feste Körper, welche für sich allein leuchten, sind z. B. Eisenoxyd, welches beim Verbrennen einer Uhrfeder im Sauerstoff Funken sprüht; ferner Kohle, durch den galvanischen Strom zum Weifsglühen erhitzt, im Glühlicht bei Luftabschlufs, im Bogenlicht an der Luft unter Verbrennung (elektrische Beleuchtung). Feste Körper, welche in brennenden Gasen glühen, sind: Kalkcylinder im Wasserstoffgebläse — Drummonds Kalklicht; oder brennendes Magnesium, wobei festes Magnesiumoxyd im brennnenden Magnesiumdampf glüht — Magnesiumlampe; oder Magnesiastifte in der Wassergasflamme — Fahnejhelms Glühlicht; oder Oxyde seltener Erden (Lanthan, Erbium, Zirkon) in der Bunsen- oder Knallgasflamme — Auers Glühlicht, Zirkonlicht; oder Kohlenstoff in einer nicht leuchtenden Gasflamme.

Gewöhnlich wird Licht erzeugt durch Kohlenstoff, welcher in verbrennenden Gasen glüht; so bei der Gas-, Petroleum-, Öl- und Kerzenbeleuchtung. Öl und Kerzen werden vor der Verbrennung durch eigene Verbrennungswärme vergast, so dafs es sich auch hier immer um eine Verbrennung von Gasen handelt.

Während Wasserstoff an der Luft mit bläulicher, Methan oder Alkoholdampf mit schwach leuchtender Flamme verbrennen, brennen Äthan, Äthylen und Acetylen mit stark leuchtender, Benzol- und Petroleumdampf mit lenchtender aber gleichzeitig rufsender Flamme. Jede leuchtende Flamme eines kohlenstoffhaltigen Stoffs enthält festen glühenden Kohlenstoff. Das aus der Röhre austretendeGas a (Fig. 80) verbrennt nur an der äufseren

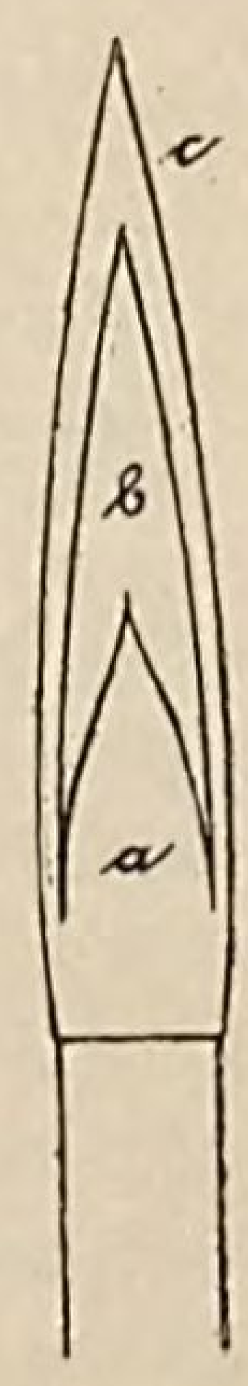


Fig. 80.

bläulichen Zone c vollständig, während in das Innere nur wenig Sauerstoff eindringt; im leuchtenden kegelförmigen Mantel b findet vor der Verbrennung Zersetzung der kohlenstoffreichen Bestandteile unter Abscheidung von festem Kohlenstoff statt, welcher zum Glühen erhitzt wird. An einer in den leuchtenden Flammenkegel hineingehaltenen Porzellanschale schlägt sich fester Kohlenstoff als Rufs nieder. Eine nicht leuchtende Flamme kann leuchtend gemacht werden durch Karburieren, d. h. durch Einführung eines kohlenstoffreichen Gases, indem man z. B. Wassergas durch Benzin oder geschmolzenes Naphtalin leitet.

Die Leuchtkraft einer Flamme ist um so gröfser, je mehr glühenden Kohlenstoff sie enthält und je höher dieser erhitzt wird. Ist die Menge des in der Flamme ausgeschiedenen Kohlenstoffs zu grofs, so rufst die Flamme. Petroleum, mittels eines Dochtes angesaugt und an diesem gleichmäfsig vergast, verbrennt nur bei kleinem Flämmchen ohne zu rufsen; gröfsere Flammen, deren Oberfläche im Verhältnis zum Inhalt kleiner ist als bei kleinen Flammen, rufsen an freier Luft, können aber rufsfrei mittels eines Cylinders gebrannt werden, welcher Luft ansaugt und durch die Einschnürung bei a Fig. 81 seitlich in die Flamme prefst. Noch besser ist die doppelte Luftzuführung mittels des allgemein eingeführten Rundbrenners, durch welchen Luft gleichzeitig durch c in das Innere der Flamme geführt wird, eine Erfindung Argands, am Ende des vorigen Jahrhunderts, wodurch die Möglichkeit gegeben wurde, weit gröfsere Flammen zu brennen, als bis dahin.

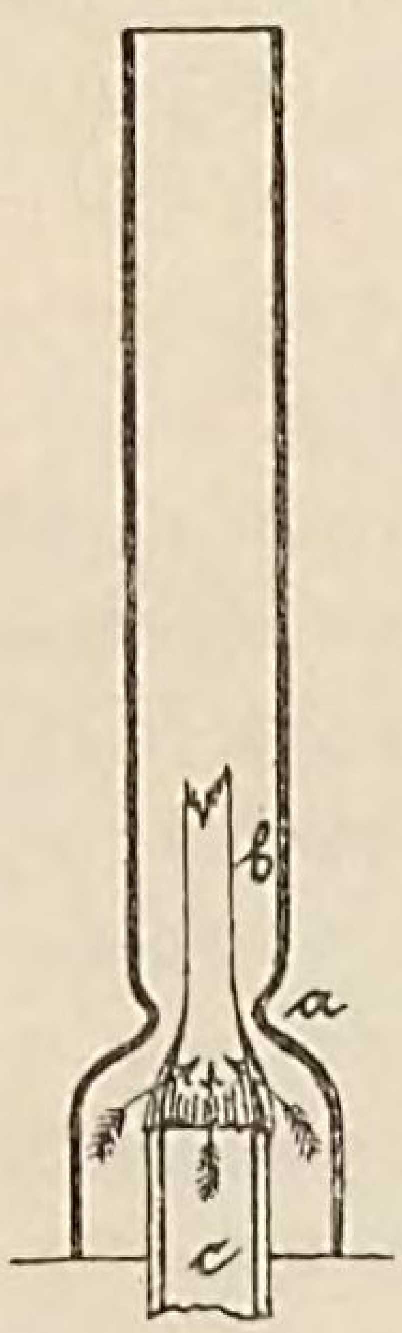


Fig. 81.

Reichliche Luftzufuhr verhindert zunächst das Rufsen und macht dann durch Steigerung der Flammentemperatur den Kohlenstoff stärker leuchtend, so dafs die trübe rotgelbe Flamme klar und weifs wird. Noch weitere erhebliche Steigerung der Leuchtkraft wird erreicht durch Vorwärmung der Verbrennungsluft und des Leuchtgases, wie das bei den neueren Siemens-Regenerativ- und Wenham-Lampen geschieht.

Zu viel Sauerstoff entleuchtet die Flamme; beim Mischen von Leuchtgas mit Luft vor dem Ausströmen aus dem Brenner erhält man die nicht leuchtende (aber heifse) Bunsenflamme; Entleuchten tritt aber auch ein durch Mischen mit indifferenten Gasen, wie Stickstoff oder Kohlensäure; hier ist Temperaturerniedrigung Ursache der Entleuchtung, infolge deren kein fester Kohlenstoff mehr abgeschieden wird; durch Vorwärmung der verdünnten Gase wird die Flamme wieder leuchtend. Ebenso tritt Entleuchtung ein bei Druckverminderung, die Flamme wird länger und deshalb die Temperatur niedriger, bis sie schliefslich erlischt; während durch Verstärkung des Drucks eine schwach leuchtende Flamme stärker leuchtend und zuletzt rufsend wird.

Bei der Beleuchtung mit Ölen wird durch den aus lockerem Baumwollgeflecht bestehenden Docht der Zutritt des Öls zum Verbrennungsherd geregelt; die Saugkraft des Dochtes mufs der Kapillarität des Öles angepafst und für die dicken Pflanzenöle (Rüböl) eine andere sein, als für das dünnflüssige leichtere Petroleum. Bei Kerzen wird der feste Brennstoff durch die Wärme der Flamme geschmolzen, die Flüssigkeit vom Docht aufgesogen, um dann wie die Öle im unteren Teile der Flamme vergast zu werden.

Die in der brennenden Kerze (s. Kerzen) vereinigten physikalischen und chemischen Vorgänge sind beim Leuchtgas getrennt in die Vergasung der Steinkohlen durch die Gasanstalten und die Verbrennung am Orte des Bedarfs; durch diese Trennung ist die Anwendung eines billigen, schmutzigen und im Gegensatz zum Kerzenmaterial gasarmen Rohstoffs ermöglicht, die Herstellungskosten sind durch Centralisation verringert, und die Lichterzeugung ist für den Konsumenten eine weit bequemere geworden.

Steinkohlengas.

Das bei der trocknen Destillation von Steinkohlen entweichende Gas wurde zuerst von dem Engländer Murdock 1792 zur Beleuchtung von Haus- und Werkstatt, 1802 in einer gröfseren Maschinenfabrik benutzt; gleichzeitig zeigte der Franzose Lebon die Anwendbarkeit des aus Holz erzeugten Leuchtgases. 1812 wurden Londoner Strafsen mit Gas beleuchtet (die erste allgemeine Strafsenbeleuchtung wurde 1667 in Paris eingeführt), wozu Samuel Clegg die noch heute nach seinen Prinzipien benutzten Apparate: Retorte, Hydraulik, Kondensator, Reiniger, Regulator, Gasbehälter und namentlich die Gasuhr (Gasmesser) schuf. 1815 wurde die Gasbeleuchtung in Paris, 1826 in Berlin und in Hannover eingeführt. Die Gaserzeugung ist in Deutschland noch zum Teil in Händen englischer Gesellschaften.

Heute werden in England aus über 10 Mill. t Steinkohlen 2900 cbm Leuchtgas hergestellt, oder für den Kopf der Bevölkerung 83 cbm; in den 594 englischen Gaswerken steckt ein Kapital von 1550 Mill. Mark. Paris erzeugte 1889 312 Mill. cbm Leuchtgas, für den Kopf 133 cbm, wovon 25% für Heizzwecke verwendet wurden und $5\frac{1}{2}$% verloren gingen. Berlins gesamte Leuchtgasproduktion betrug 1890/91 134 Mill. cbm oder 86 cbm für den Kopf (1889/90 87 cbm); davon wurden etwa $\frac{1}{5}$ für öffentliche Beleuchtung zu 12 Pfg. das cbm, $\frac{4}{5}$ für Private zu 16 Pfg. abgegeben; der Verlust betrug $6\frac{1}{2}$%; der Verbrauch für Heizzwecke ist gering. Das Licht der Stadt Berlin war 1889 zu 47% Gas-, zu 50% Petroleum- und zu 3% elektrisches Licht.

Seitdem die elektrische Beleuchtung mit der Gasbeleuchtung in Wettbewerb getreten ist, hat zunächst infolge des gesteigerten Lichtbedürfnisses eine starke Zunahme des Gasverbrauchs stattgefunden. Auch

hat diese Konkurrenz die Leuchtgasindustrie, welche mehrere Jahrzehnte Alleinherrscherin gewesen und deshalb ins Stagnieren geraten war, zu erheblichen Fortschritten, namentlich zur Konstruktion besserer Lampen, veranlafst. Im letzten Jahre hat indessen in einigen älteren Stadtteilen Berlins der Gasverbrauch etwas abgenommen, und eine allmähliche weitere Verdrängung der Gasbeleuchtung durch die elektrische Beleuchtung ist zu erwarten.

Die Rohstoffe für Leuchtgas sind fast immer Steinkohlen, und zwar sind am besten die Fettkohlen, Gaskohlen, d. h. solche, welche reich an Wasserstoff und ärmer an Sauerstoff sind, und beim Erhitzen viel sauerstoffarme und kohlenstoffreiche Gase liefern. Hochgeschätzt ist die englische Kännelkohle, welche leider immer seltener und teurer wird; in Deutschland werden oberschlesische, westfälische, Saar- und andere Gaskohlen benutzt. Steinkohlen, welche ein schlechtes Gas liefern, versetzt man mit etwas Kännelkohle oder mit Braunkohle; letztere giebt für sich allein erhitzt, ein in unseren üblichen Brennern rufsendes Gas. Schlechtes Leuchtgas kann auch durch Karburieren verbessert werden (s. S. 275).

Über Leuchtgas aus Holz und Ölen s. S. 273.

Bestandteile des Leuchtgases:

1. Nicht leuchtende, brennbare Stoffe:
 - Wasserstoff H
 - Methan CH_4
 - Kohlenoxyd CO.
2. Leuchtende, „schwere" Kohlenwasserstoffe:
 - Äthylen C_2H_4 und Homologe:
 - Propylen C_3H_6
 - Butylen C_4H_8 etc.
 - Acetylen C_2H_2 und Homologe:
 - Allylen C_3H_4
 - Crotonylen C_4H_6.
 - Äthan C_2H_6 und Homologe:
 - Propan C_3H_8 etc.
 - Benzol, C_6H_6
 - Toluol C_7H_8
 - Xylol C_8H_{10} etc.
 - Styrol C_8H_8
 - Naphtalin $C_{10}H_8$

und andere feste Kohlenwasserstoffe.

3. Verunreinigende Bestandteile:
 - Wasserdampf H_2O
 - Kohlensäure CO_2
 - Stickstoff N
 - Ammoniak NH_3

Pyridin C_5H_5N und Homologe
Anilin C_6H_5 - NH_2 „ „
Chinolin C_9H_7N „ „
Pyrrol C_4H_4 - NH
Cyan CN
Cyanwasserstoff CNH
Cyanmethyl CN - CH_3 und Homologe
Schwefelwasserstoff H_2S
Mercaptan CH_3 - SH und Homologe
Thiophen C_4H_4S „ „
Schwefelcyanwasserstoff CNSH
Schwefelkohlenstoff CS_2
Kohlenoxysulfid COS
Schwefelsäure SO_4H_2
Salzsäure HCl.

Die Hauptbestandteile eines guten Leuchtgases sind, nach Volumprozenten etwa:

	ungereinigt	gereinigt
Wasserstoff	= 46 Vol. %	49 Vol. %
Grubengas	= 32 „	34 „
Kohlenoxyd	= 8 „	8 „
Schwere Kohlenw.	= 4 „	4 „
Schwefelwasserstoff	= 1 „	— „
Ammoniak	= 1 „	— „
Kohlensäure	= 4 „	1 „
Stickstoff	= 4 „	4 „
	100	100

Die schweren Kohlenwasserstoffe bestehen wesentlich aus Äthylen und Benzoldampf; letzterer, etwa 1 Vol. % des Gases, bestimmt vorzugsweise die Leuchtkraft; durch Abkühlung auf —70° läfst es sich vollständig aus dem Gas als Flüssigkeit abscheiden.

Die Menge und die Zusammensetzung des Gases sind sehr verschieden, nicht nur nach Rohstoff, sondern noch mehr auch nach Art des Erhitzens. 1 Tonne englische Kohlen gab, bei verschiedenen Temperaturen vergast:

Temperatur:	Gasvolum:	Leuchtkraft gleicher Vol.:	Leuchtkraft aus gleichen Mengen Kohle:
1. Dunkelrotglut	234 cbm	20,5 Kerzen	34
2. Hellrotglut	275 „	17,8 „	35
3. Hellorangeglut	340 „	15,6 „	37

Mithin wurde bei der höchsten Temperatur das meiste Gas von geringster Leuchtkraft, aber aus einem gegebenen Gewicht Kohle der gröfste Leuchtwert erzielt. Das Leuchtgas hatte die Zusammensetzung:

	H	CH₄	CO	Schw. Kw.	N
1.	38,1 Vol. %	42,7	8,7	7,6	2,9
2.	43,8 „	34,5	12,5	5,8	3,4
3.	48,0 „	30,7	14,0	4,5	2,8

Die absolute Menge der Gase aus 1 t Kohle betrug in cbm

	H	CH_4	CO	Schw. Kw.	N
1.	89,0	99,8	20,4	17,6	6,8 cbm
2.	120,1	94,7	34,3	16,0	9,4 „
3.	163,3	104,4	47,5	15,3	9,1 „

woraus zugleich hervorgeht, dafs die Leuchtkraft eines Gases nicht genau proportional ist seinem Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen.

Noch gröfsere Verschiedenheiten in der Zusammensetzung zeigt das Steinkohlengas in verschiedenen Stadien der Destillation; eine Saarkohle mit 77,2 % C, 5,0 % H, 9,3 % O, 2,0 % H_2O und 6,5 % Asche gab 17,7 Gewichtsprozent = 302 cbm Gas aus 1 t Kohlen; dasselbe bestand gereinigt aus:

	H	CH_4	CO	Schw. Kw.	CO	Rest
1. Stadium der Destillation	28,3 Vol. %	46,6	9,4	9,4	4,0	2,3
2. „	49,0 „	31,7	8,1	4,3	2,0	4,9
3. „	55,3 „	27,2	8,8	1,7	1,8	5,2
Mischprobe	45,2 „	35,0	8,6	4,4	2,0	4,8

Es entwickelt sich anfangs, nachdem das Wasser der Kohle verdampft ist, das beste, an schweren Kohlenwasserstoffen reichste Gas, während gegen Ende der Destillation ein sehr wasserstoffreiches schlechtes Gas kommt.

In der Praxis wird am vorteilhaftesten bei hoher Temperatur, bei beginnender Weifsglut zwischen 1200 – 1400°, unter gleichzeitigem Absaugen destilliert; dadurch wird die Ausbeute grofs und zugleich eine zu weitgehende Zersetzung der schweren Kohlenwasserstoffe verhindert. Bei noch höheren Temperaturen nutzen sich die Retorten zu rasch ab. Wird ein Gas von hoher Leuchtkraft verlangt, so darf der letzte Rest des Gases nicht abgetrieben werden. Über weitere Erhöhung der Leuchtkraft s. unter „Karburiertes Leuchtgas“ S. 275. Die Gesamtausbeute der Berliner Gasanstalten aus 1000 kg ober- und niederschlesischer Kohlen beträgt:

140—150 kg = 280 cbm Gas
680 kg Koks
50 „ Teer
100 „ Gaswasser (wobei Waschwasser);

der Rest Verluste. Bei Versuchen in kleinerem Mafsstabe gaben die oben erwähnten Saarkohlen:

177 kg = 302 cbm Gas
683 „ Koks
53 „ Teer
69 „ Gaswasser
18 „ Verluste
———
1000

Das spez. Gewicht des Leuchtgases schwankt meist zwischen 0,40—0,45; das Gas aus Kännelkohle, welche bis 380 cbm Gas liefert, wiegt über 0,50.

Die Destillation geschieht jetzt allgemein aus Chamotte-Retorten, welche billiger sind als die anfangs benutzten Gufseisen-Retorten. Diese Retorten A Fig. 82 aus bestem feuerfesten Thon, beständig gegen Temperaturwechsel, sind etwa 3 m lang, 30—40 cm weit, von ⌓ - oder eiförmigem Querschnitt, nur vorn offen zur Aufnahme eines gufseisernen Mundstückes f mit Beschickungsthür (Mortonverschlufs) und oben einer Öffnung zum Austritt des Gases. Mehrere solcher Retorten, 5 bis 9, sind horizontal liegend in einem Ofen eingemauert, so dafs das Mundstück vorn herausragt, und werden — in grösseren Anlagen immer durch Gasfeuerung — auf beginnende Weifsglut erhitzt. Auch hier hat die Gasheizung zu einer bedeutenden Brennstoffersparnis geführt; man gebraucht für 100 kg zu vergasende Kohlen etwa 15 kg Koks, gegen 25—40 kg bei den früheren Rostfeuerungen, aufserdem giebt die höhere

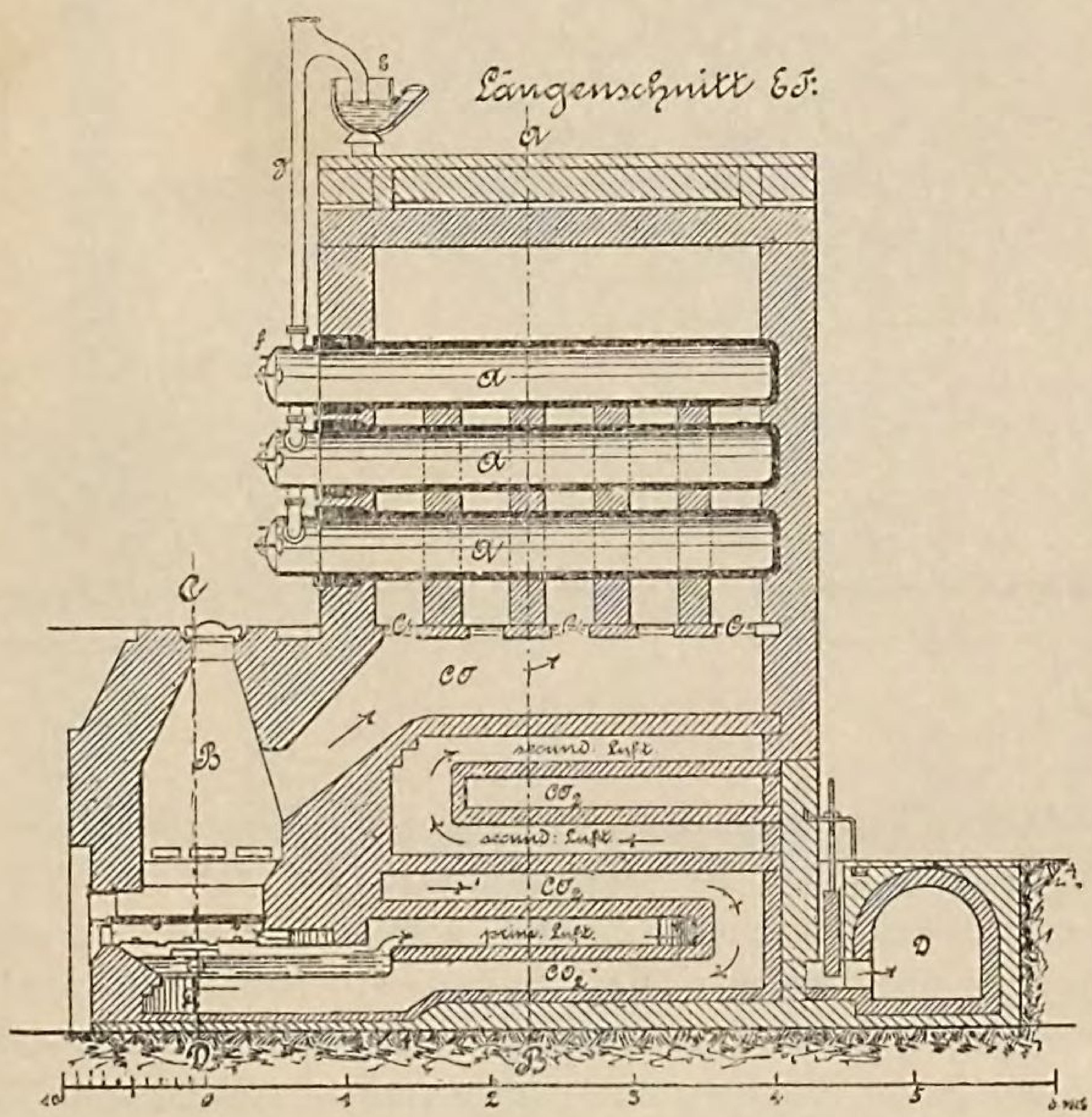


Fig. 82.

Temperatur der Gasfeuerung mehr Gas als die alte Rostfeuerung (s. oben), aber schlechteren dickeren Teer, der leicht zu Verstopfungen führen kann. Nur bei sehr kleinen Betrieben kann die alte Koks-Rostfeuerung vorteilhafter sein und ist da noch viel in Gebrauch.

Von den zahlreichen Öfen für Gasfeuerung haben sich die Münchener von Schilling und Bunte und die von Hasse-Didier trefflich bewährt, welche von der im In- und Ausland berühmten Stettiner Chamottewarenfabrik gebaut

werden; auch die von Klönne, Nehse u. a. Der „Münchener" Ofen ist nach Zeichnungen dieser Fabrik hierneben abgebildet.

Die neben- und übereinander eingemauerten Gasretorten A, Fig. 82—84, werden durch die im Gaserzeuger B entwickelten Generatorgase, welche sich bei CCC mit vorgewärmter Sekundärluft mischen, geheizt, die verbrennenden Gase steigen in der Mitte des Ofens auf, an beiden Seiten abwärts und entweichen durch ein dem Sekundärluft-Kanal parallel laufendes, in sich geschlossenes Kanalsystem („Rekuperativfeuerung" S. 22), in diesem ihre Wärme

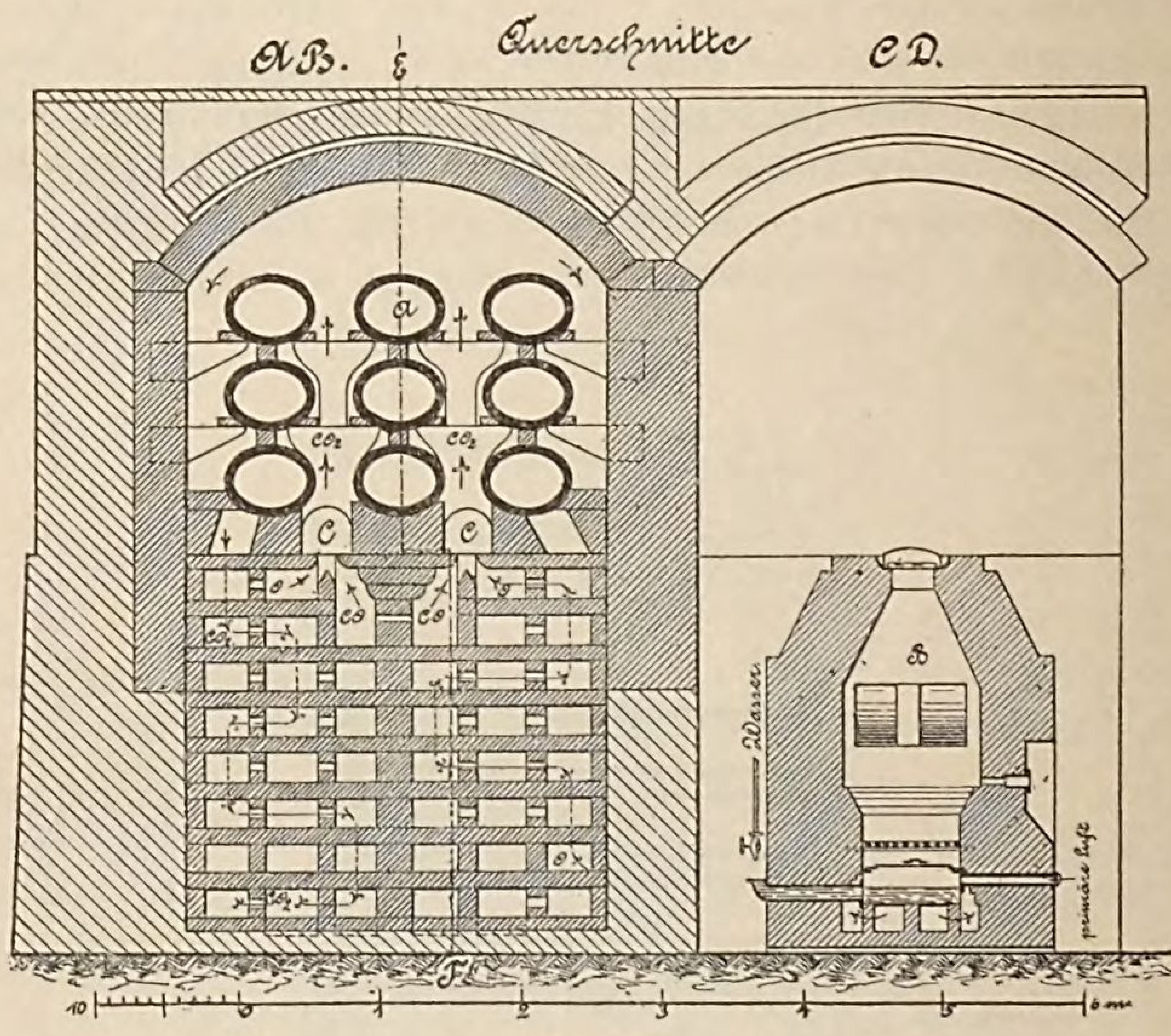


Fig. 83.

an die Sekundärluft abgebend, zum Rauchkanal D. Der Gaserzeuger ist dicht an den Ofen gebaut, damit die Generatorgase auf ihrem Wege zum Ofen möglichst wenig Wärme verlieren; unter dem Gaserzeuger ist ein Wasserbehälter angebracht, über welchen die vorgewärmte Primärluft streicht und mit Wasserdampf beladen in den Gaserzeuger tritt; dadurch wird etwas Wassergas gebildet, wie S. 20 erörtert, dem Gazerzeuger wird Wärme entzogen und dem Ofen zugeführt, und, was für die Praxis Hauptsache ist, Gaserzeuger und Rost werden geschont.

Die Beschickung der Retorten geschieht in der Regel durch Einwerfen der Kohlen mit der Hand in die heifsen Retorten, wobei aus der offenen Thür brennendes Gas ausströmt; die gezogenen glühenden Koks werden zum Teil sofort in den Gaserzeuger gefüllt, der Rest mit Wasser gelöscht. Dieser findet gröfstenteils Absatz in den Haushaltungen der Städte. Die anfangs porösen Retortenwände bedecken sich bald mit einer Schicht von dichter Retortenkohle, von zersetztem Kohlenwasserstoff herrührend. Die Retorten halten etwa 1 Jahr. — Um an teueren Arbeitslöhnen zu sparen, sind Zieh- und Lade-

maschinen, sowie geneigte Retorten nach dem System Coze mit mechanischer Füllung und Entleerung versuchsweise im Betriebe.

Vorlage oder Hydraulik. Das die Gase aus der Retorte führende Steigrohr g, Fig. 82 und 84, mündet in die Vorlage h, welche den Zweck hat, durch kondensierte schwer flüchtige Teere die einzelnen Retorten von der Haupt-Gasleitung abzuschliefsen. Die Steigrohre münden mit absteigenden Rohrstutzen unterhalb der Teeroberfläche, welche durch das Abflufsrohr i auf gleichem

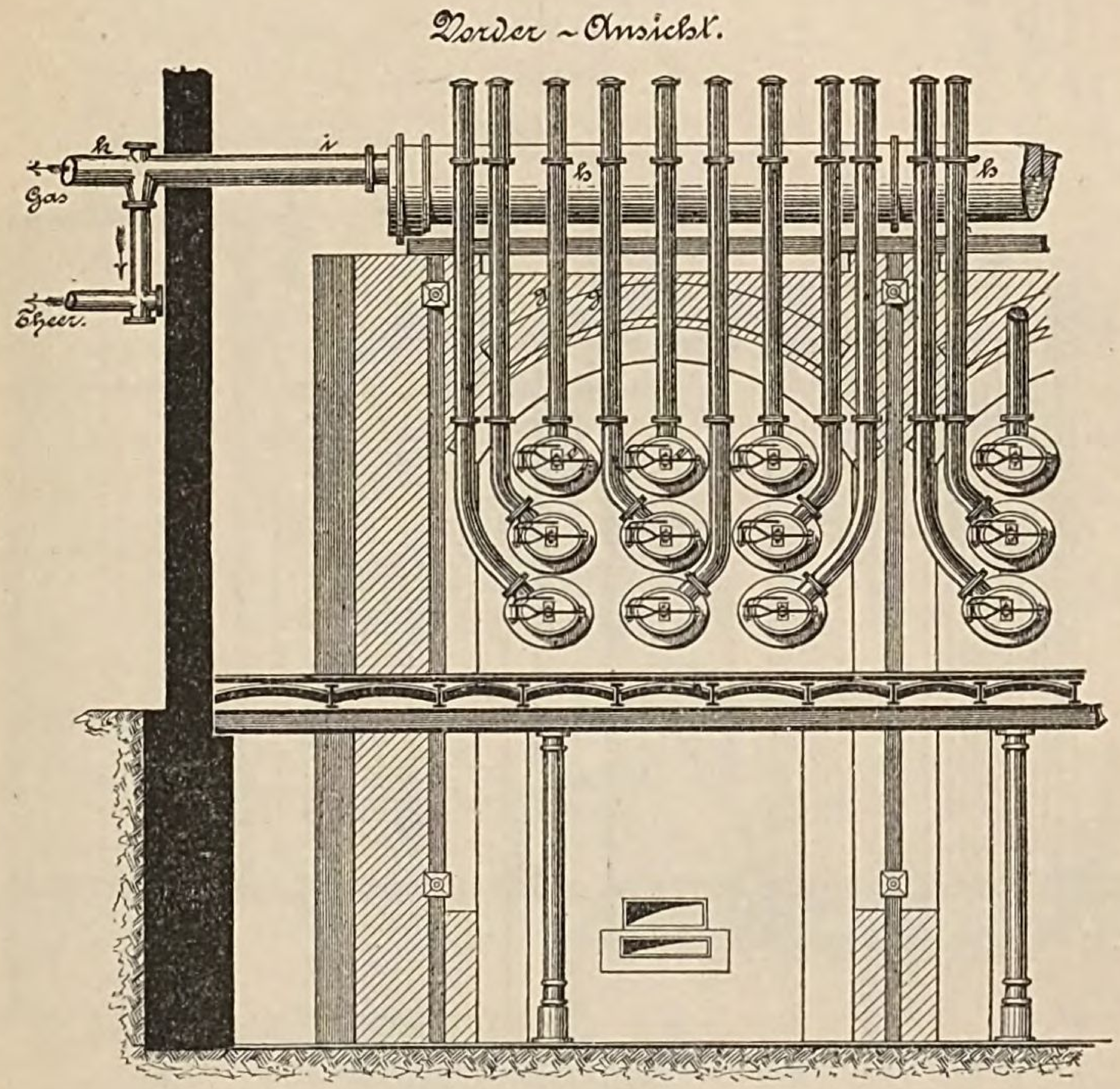


Fig. 84.

Niveau gehalten wird. Zuweilen treten Verstopfungen in der Vorlage ein durch zum Teil mechanisch mitgeführten, zum Teil aus Kohlenwasserstoffen abgeschiedenen festen Kohlenstoff, auch durch feste Kohlenwasserstoffe (Naphtalin); man beseitigt diese Verstopfungen durch Kühlen der Vorlage (Zurückhalten leichter siedender Öle) oder durch Zusatz von Braunkohle zur Steinkohle oder am sichersten durch Temperaturerniedrigung der Retorte. Durch k Fig. 84 gehen die Gase weiter zum

Kühler oder Kondensator. Derselbe besteht aus hohen eisernen Cylindern, worin das warme Gas gekühlt wird, damit Teer und Wasser sich verflüssigen und absetzen. Wendet man Luftkühlung an, so sind die Kühler bis 20 m hoch und eng; bei der besseren, gleichmäfsiger kühlenden Wasserkühlung, Fig. 85 (nach Otto), sind die Kühler A, B und C weiter und niedriger

und enthalten im Innern zahlreiche engere senkrechte Röhren, in welchen Kühlwasser, dem Gasstrom entgegen durch m n s p q fliefst, ohne sich mit dem Gas zu mischen. Die verdichteten Flüssigkeiten, Teer und ammoniakhaltiges Gaswasser, fliefsen durch G in Sammelbehälter, in denen sie sich in zwei Schichten sondern; der Teer wird an die Teerdestillationen (S. 279) verkauft, während das Gaswasser in den Skrubbern noch angereichert wird.

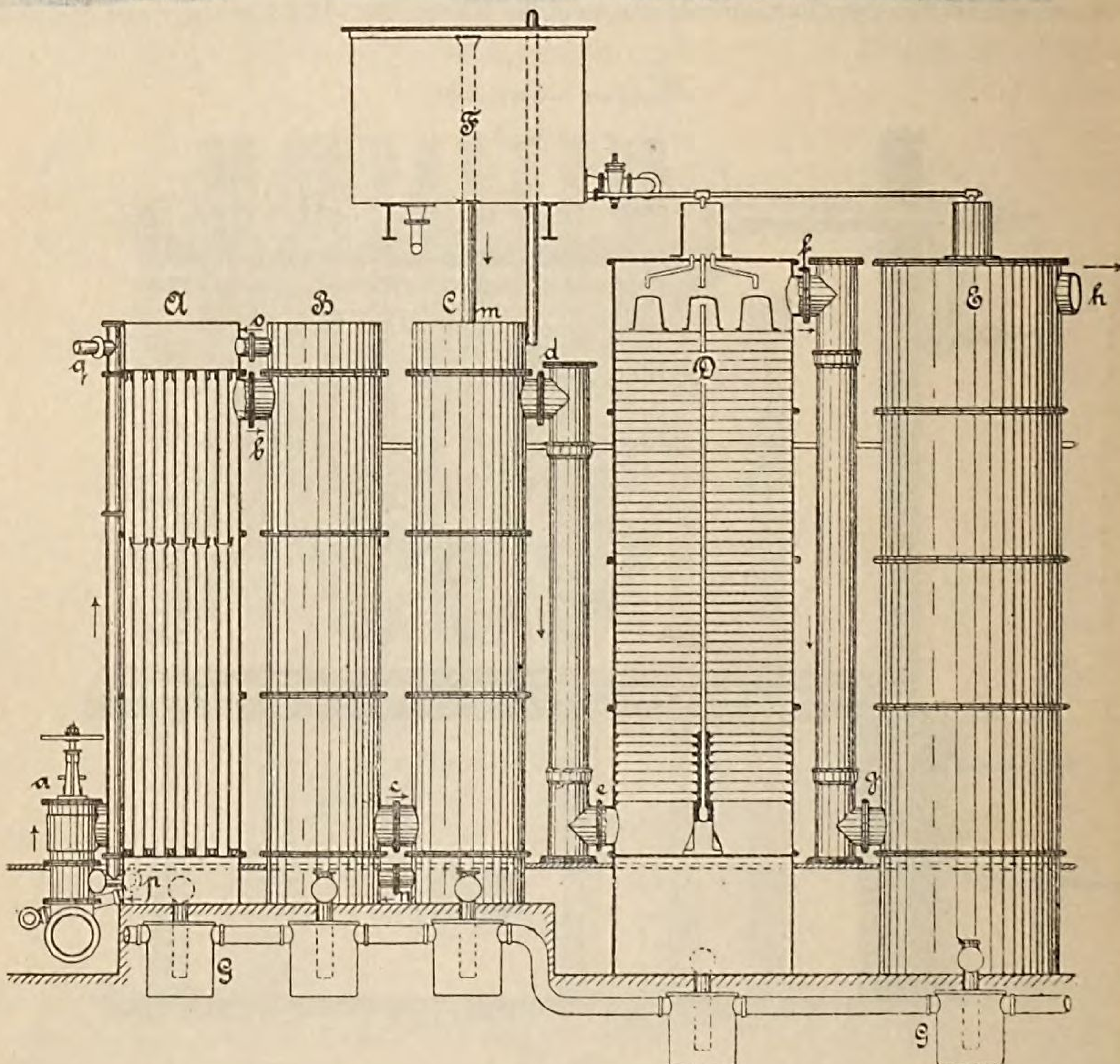


Fig. 85.

Um Reste von Teer, welche in Tröpfchen noch im Gas enthalten sind, zurückzuhalten, dient der Teerscheider von Pelouze und Audouin, Fig. 86; das Gas passiert eine dreifache, in Wasser hängende Siebglocke mit gegen einander verstellten feinen Löchern oder Schlitzen, durch welche die Teertröpfchen durch Anprall an die Glockenwände zurückgehalten werden, um aus E abzufliefsen. Ein Regulator F hebt und senkt die Glocke, und beschleunigt oder verlangsamt dadurch den Gasstrom selbstthätig; je stärker der Druck, um so tiefer mufs die Glocke einsinken.

Die Wäscher oder Skrubber, die nun folgen, entfernen durch Einspritzen von Wasser die löslichen verunreinigenden Gase, namentlich den Rest des Ammoniaks, mit einem Teil der Kohlensäure, des Schwefelwasserstoffs, Cyanwasserstoffs und Rhodanwasserstoffs.

Die Skrubber Fig. 85, D und E, bestehen aus eisernen Türmen von 3 bis 4 m Durchmesser und 10—25 m Höhe, mit Holzgitterböden oder eisernen Siebböden, mit und ohne Koksfüllung, über welche von oben Wasser, durch Brausen oder Teller verteilt, herabrieselt, das von unten aufsteigende Gas waschend. Statt der hohen Türme dienen auch die kleineren, aber sehr wirksamen Kirkhamwäscher, Fig. 87 (von der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Aktiengesellschaft), horizontale durch senkrechte Wände in viele Abteilungen geteilte Cylinder, zur Hälfte mit Wasser gefüllt: darin rotieren um eine horizontale Achse parallele Eisenbleche, Wasser verspritzend, während das bei A ein- und bei E austretende Gas in langen Windungen um diese Bleche in der Richtung der Pfeile fortgeführt wird. Statt des reinen Wassers nimmt man zum Waschen meist das schwache Ammoniakwasser der Kühler, reichert es an Ammoniaksalzen an, um es dann an die Ammoniakfabriken (S. 287) zu verkaufen. Die fast vollständige Absorption des Ammoniaks ist notwendig und hat keine Schwierigkeiten, wenn Wasser genug eingespritzt wird; doch soll gleichzeitig ein möglichst konzentriertes Ammoniakwasser gewonnen werden.

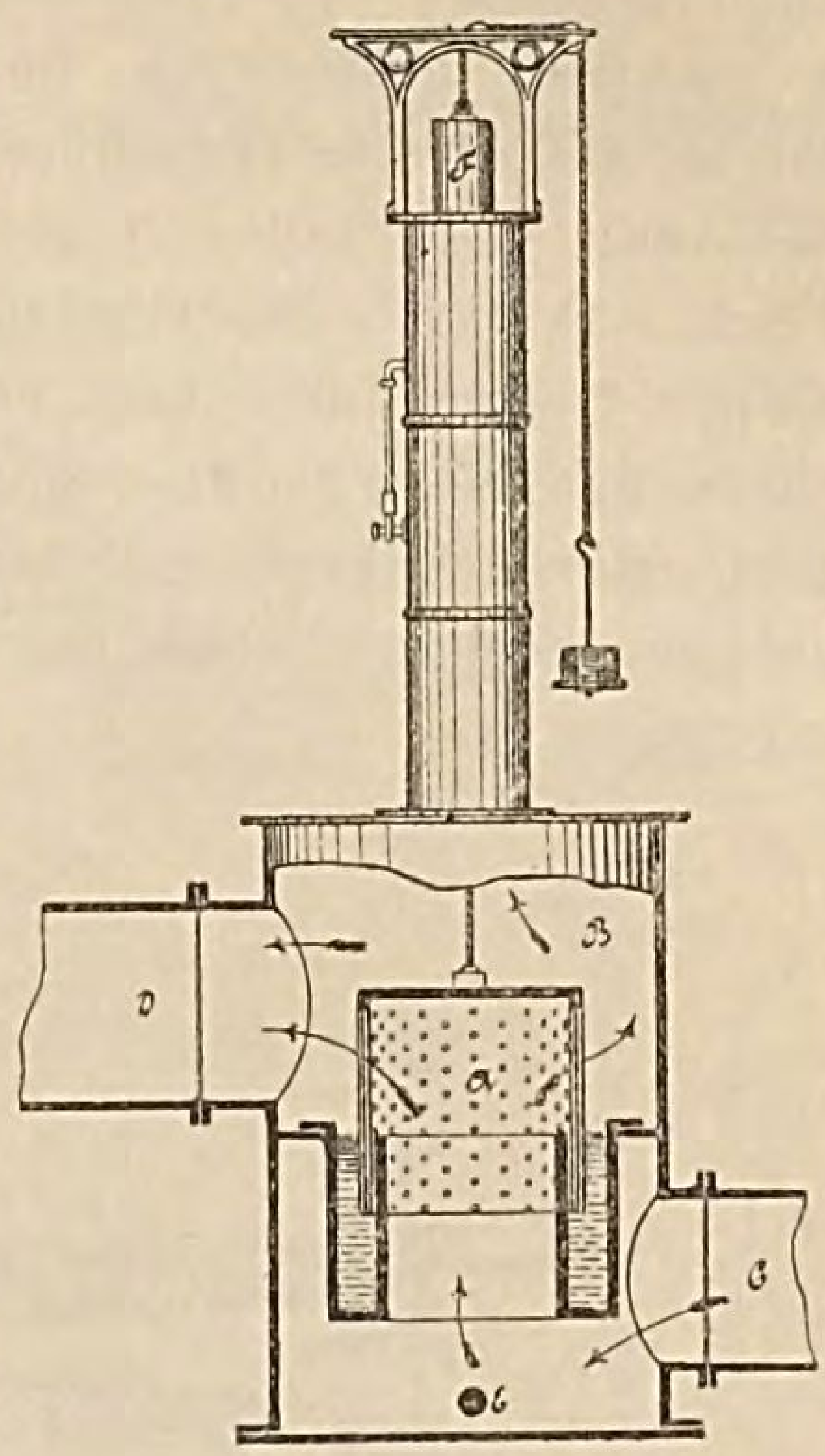


Fig. 86.

Exhaustor. In der Regel hinter den Wäschern befindet sich der Exhaustor, welcher das Gas aus den Retorten ab-, durch Kühler und Wäscher hindurchsaugt und gleichzeitig weiter durch die trockenen Reiniger zum Gasbehälter drückt. Der Druck in den Retorten soll gleich dem der äufseren Luft sein, bei Überdruck würden die schweren Kohlenwasserstoffe weiter zersetzt,

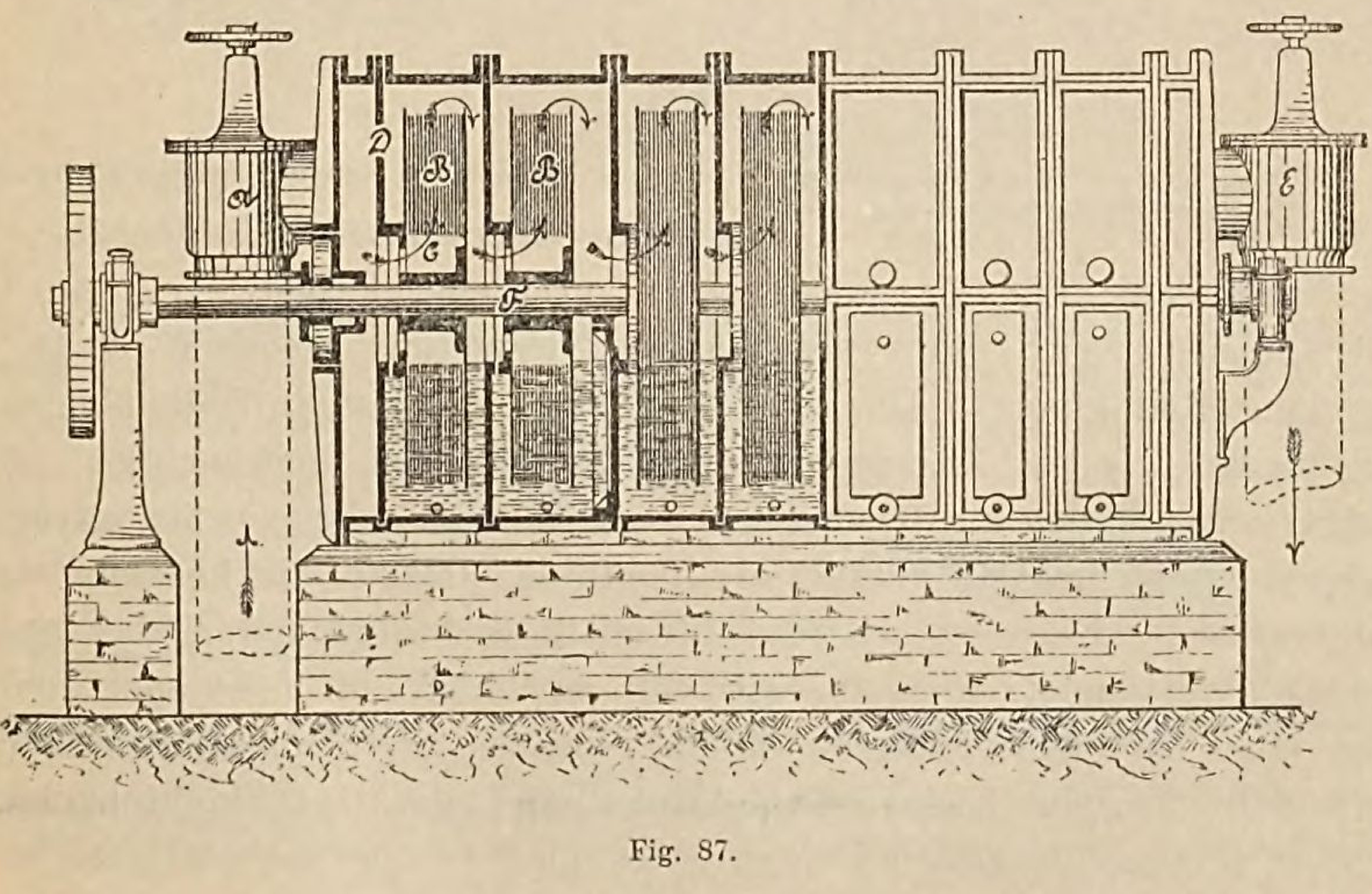


Fig. 87.

bei Unterdruck würde Luft mit angesaugt werden. Man saugt mittels Pumpen, oder durch kreisende Flügel oder durch den Körtingschen Dampfstrahl-Exhaustor, Fig. 88. Letzterer, welcher überhaupt in der Industrie zum Verdichten und zum Ansaugen von Luft und Gasen sehr viel benutzt wird, besteht aus mehreren in einander gesteckten, immer gröfser werdenden Düsen, durch welche der bei G eintretende gespannte Wasserdampf das Gas seitlich ansaugt und in der Richtung des Pfeiles fortbewegt. Der Dampfstrom wird nach Stellung des Ventils D durch den Gasdruck selbstthätig geregelt, vermittelst einer Drosselklappe G, die durch eine vom Gas selbst (Zweigleitung E) mehr oder weniger gehobene Glocke geöffnet oder geschlossen wird. Die sehr einfachen Körtingschen Exhaustoren haben den Übelstand, dafs sie das Gas erwärmen; man mufs also nachher nochmals abkühlen, oder den Exhaustor zwischen Kühler und Wäscher anbringen.

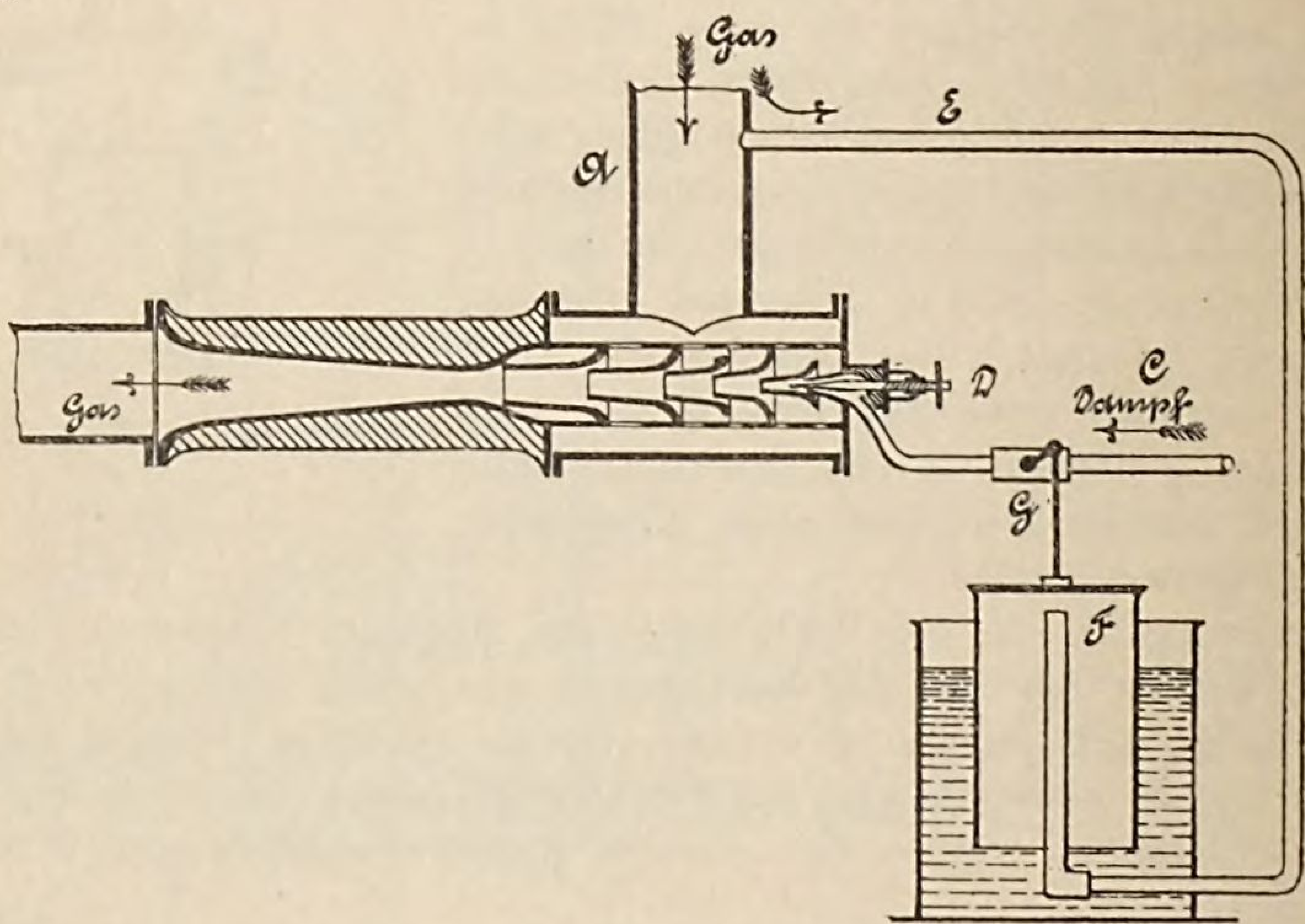


Fig. 88.

Trockene Reinigung. In den Wäschern werden die Schwefelverbindungen, H_2S, CS_2 u. a., durch die überschüssige Kohlensäure aus der Verbindung mit Ammoniak zum Teil wieder ausgetrieben, nur unvollständig entfernt; ihre vollständige Absorption geschieht durch die „trockene Reinigung". Die von Clegg zuerst angewandte Kalkmilch wirkt ungenügend, festes Kalkhydrat (in England viel gebräuchlich) giebt lästiges und nicht zu verwertendes Schwefelcalcium; dagegen ist vorzüglich geeignet Eisenhydroxyd, anfangs als Lamingsche Masse (mit überschüssigem Kalk versetzter Eisenvitriol), jetzt allgemein als billiger natürlicher Raseneisenstein verwendet. Derselbe wird fein gemahlen, mit mehr oder weniger Sägespänen zu einer lockeren Masse gemischt, auf Holzhürden 1, 2, 3, Fig. 89 in eisernen Kästen ausgebreitet und das Gas hindurchgeleitet; mehrere Kästen (Deckel c mit Wasserverschlufs bei d) sind systematisch mit

einander verbunden, so dafs das Gas in den frischen zuletzt eintritt; von Zeit zu Zeit wird ein alter Kasten aus- und ein neuer eigeschaltet. Der Schwefelwasserstoff wird vom Eisenhydroxyd leicht aufgenommen unter Bildung von Eisensulfid Fe_2S_3 (teilweise $2FeS + S$); ist die Masse mit H_2S gesättigt, so wird sie durch Ausbreiten an der Luft und Anfeuchten regeneriert, vermutlich nach der Gleichung:

$$Fe_2S_3 + 3O + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3S,$$

so dafs dieselbe Masse 10mal hinter einander benutzt werden kann. Schliefslich enthält sie 40—50% freien Schwefel (nur wenig Schwefelsäure), dazu viel Ferrocyaneisen, auch Schwefel- und Rhodanammonium, und wird mit Vorteil an chemische Fabriken verkauft. Die ausgenützte Reinigungsmasse ist der Hauptrohstoff für die Gewinnung von Cyanverbindungen geworden (s. S. 293).

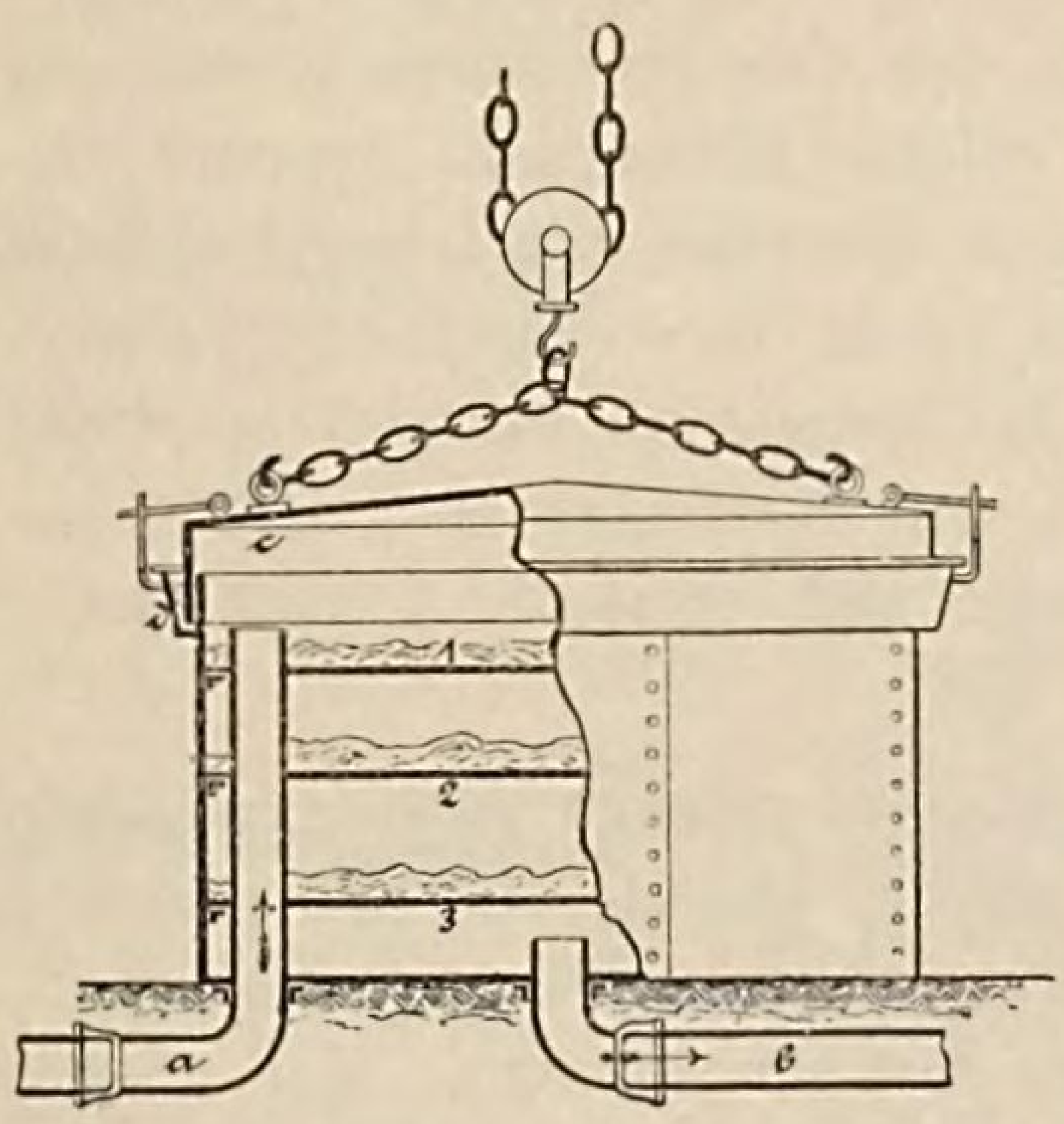


Fig. 89.

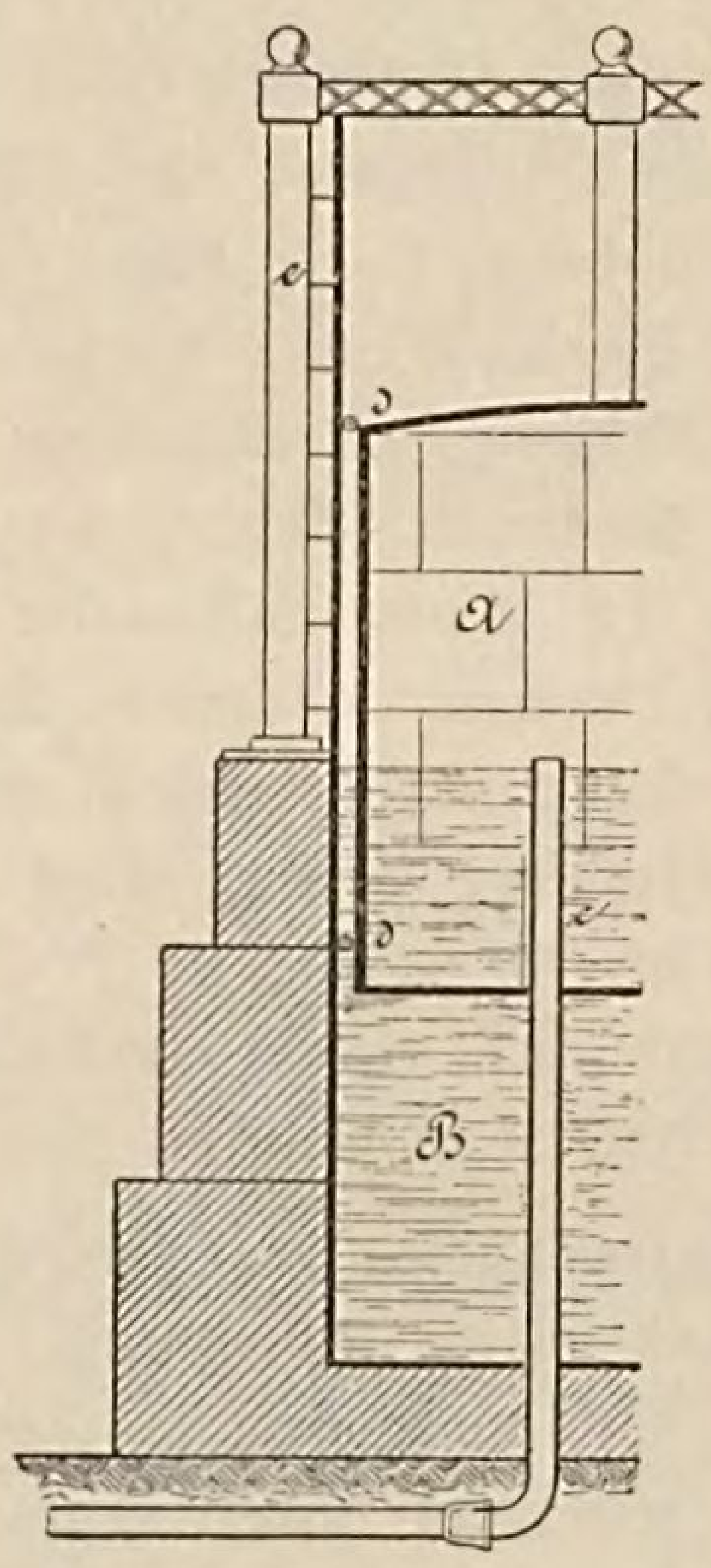


Fig. 90.

Die Regeneration kann auch im Kasten selbst durch Vermischen des Leuchtgases mit ½ Vol. % reinem Sauerstoff ausgeführt werden, und dies ist in englischen Gasanstalten mit dem von L. u. O. Brin dargestellten Sauerstoff (S. 27) im Grossen erprobt. Für deutsche Verhältnisse ist der Sauerstoff noch teurer als die zum Aus- und Einführen der Reinigungsmasse erforderlichen Arbeitskräfte. Selbst durch Zumischen von 2½ Vol. % Luft zum Leuchtgas läfst sich die Reinigungsmasse in den Kästen regenerieren, doch bleiben dann 2 Vol. % N dem Gase beigemischt, seine Leuchtkraft um ebenso viel Prozente vermindernd.

Nicht entfernt durch Eisenhydroxyd wird der Schwefelkohlenstoff; wo ein sehr niedriger Schwefelgehalt im Leuchtgas verlangt wird, ent-

fernt man den Schwefelkohlenftoff durch Einsetzen einzelner Hürden mit Kalkhydrat in die Reinigungskästen, welches zunächst mit H_2S Calciumsulfid, dann mit CS_2 Sulfocarbonat, CS_3Ca, bildet. Durch dieses Kalkhydrat wird gleichzeitig die Kohlensäure vermindert.

Die Reinigung des Leuchtgases ist noch verbesserungsfähig. Namentlich sollte die Kohlensäure vollständig herausgeschafft werden, welche die Leuchtkraft sehr stark schwächt (1 % CO_2 etwa um 3 %). Eine vollkommenere Reinigung verspricht diejenige mit Ammoniak nach Hills und Claus zu werden, welche in England in Einführung begriffen ist. Das Ammoniak des Rohgases genügt nicht, um alle Säuren: CO_2, H_2S, CNH, CNSH etc. zu binden; auch findet schon bei der Wärme der Skrubber Dissoziation der Ammonsalze und Entweichen vorzugsweise der sauren Bestandteile statt. Nach Hills und Claus wird Ammoniakwasser auf 90° erhitzt, wodurch fast alle Säuren ausgetrieben werden, das meiste Ammoniak aber zurückbleibt; dieses wird dann durch stärkeres Erhitzen für sich entwickelt und zur Absorption der Säuren aus Rohgas benutzt.

In Skrubbern 1—6, durch welche Rohgas streicht, um im 5. gereinigt auszutreten, fliefst Wasser herab durch die Skrubber von 6—1 hindurch, dem Gasstrom entgegen; in Skrubber 2 tritt Ammoniakgas im Überschufs hinzu und bindet sämtliche Säuren, auch den CS_2 gröfstenteils; die aus Skrubber 1 austretende, an Ammoniaksalzen reiche Flüssigkeit gelangt in ein anderes System von Türmen, in denen durch Erhitzen mit Dampf zunächst wesentlich die Säuren abgetrieben werden, um durch Schwefelsäure gewaschen, ammoniakfrei zu entweichen; sodann wird das Ammoniak für sich entwickelt, um z. T. den Betrieb zu verlassen, z. T. in den Kreislauf zurückzukehren. Das Verfahren beruht auf guter Grundlage und ermöglicht auch die Nutzung des Schwefels durch Verbrennung des H_2S.

Gasbehälter. Das gereinigte Gas gelangt in die Gasometer A, Fig. 90, richtiger Gasbehälter zu nennen, grofse Glocken aus Eisenblech genietet, von 75000 cbm und mehr Inhalt, welche in Beton-Wasserbehältern B schwimmen, so dafs sie leer ganz unter Wasser tauchen können. Ein über dem Wasserspiegel einmündendes Rohr c führt das Gas aus den Reinigern zu, ein zweites führt es zum Konsum ab. Die Glocke, welche durch das vom Injektor angedrückte Gas gehoben wird, gleitet mit Führungsrollen d an seitlichen Stützen e auf und ab. Um den Wasserbehälter nicht zu tief bauen zu müssen, stellt man in einander geschachtelte Teleskop-Gasbehälter her.

Zwischen Gasbehälter und dem Fortleitungsrohr wird noch ein Druckregler eingeschaltet, um den Druck beim Abnehmer möglichst gleich zu halten. Derselbe besteht im wesentlichen aus einer durch den Druck des Gases gehobenen Glocke, welche beim Auf- und Absteigen das Zuströmungsventil mehr oder weniger öffnet.

Die Fortleitung des Gases geschieht durch gufseiserne Muffenrohre, welche mit geteertem Werg und Blei gedichtet werden. Kupfer ist auszuschliefsen, weil dasselbe explosives Acetylenkupfer bilden kann. Die Dichtung ist unvoll-

kommen, es gehen 4—10 % des erzeugten Gases durch Undichtigkeit längerer Leitungen verloren (vgl. auch S. 257). Im Winter, bei plötzlicher Temperaturerniedrigung, friert das Gas ein durch Verdichtung und Gefrieren des mitgeführten Wasserdampfes, oder auch durch Abscheidung von Naphtalin.

Der Gasverbrauch des Abnehmers wird gemessen durch Gasuhren oder Gasmesser, nasse oder trockene. Das Prinzip einer nassen Gasuhr zeigen Fig. 91 u. 92. In dem über die Hälfte mit Wasser oder wässerigem Glycerin gefüllten Gehäuse S dreht sich eine Trommel um eine horizontale Achse; die Trommel ist durch eigentümlich geformte Querwände in 4 Abteilungen geteilt.

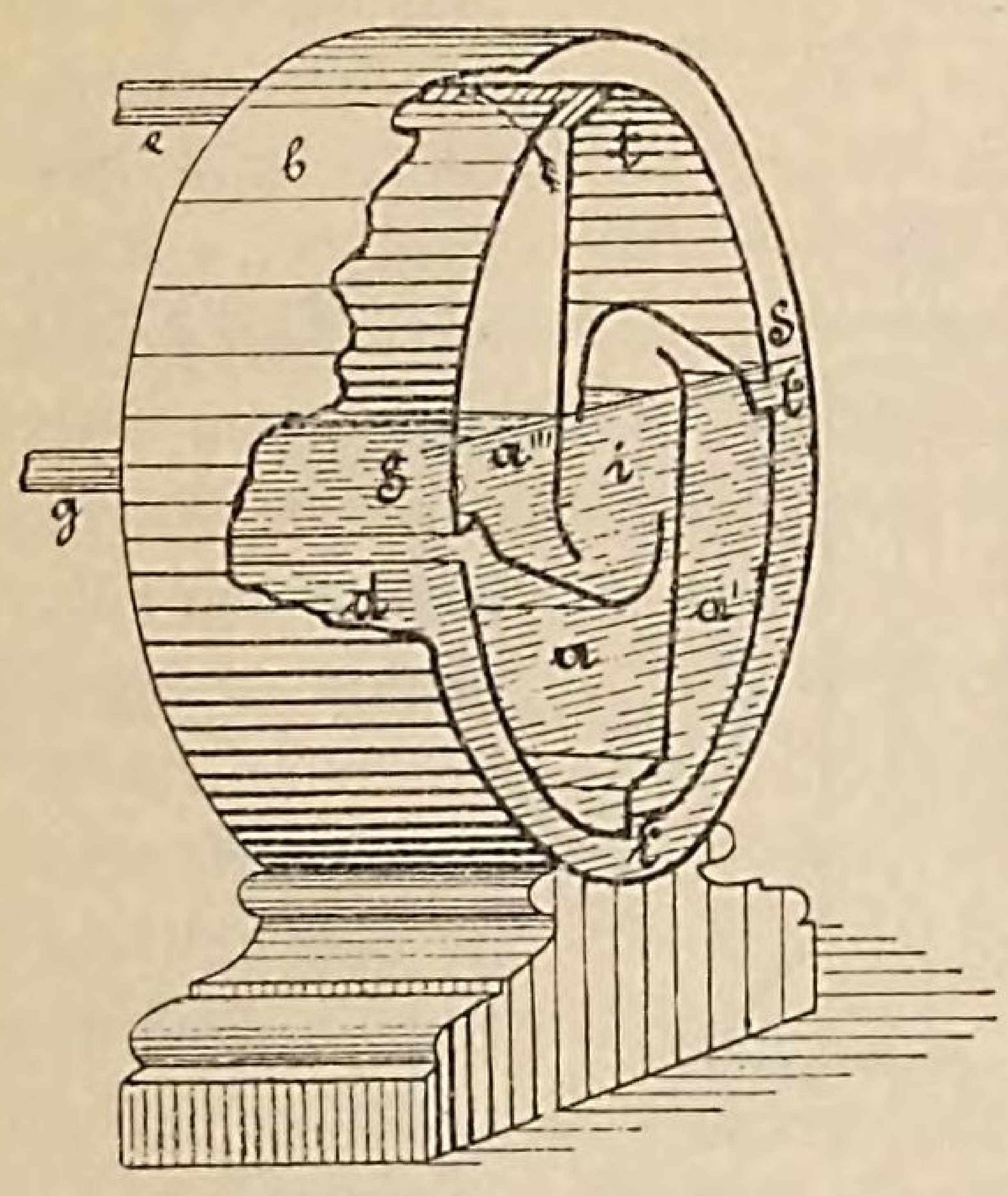


Fig. 91.

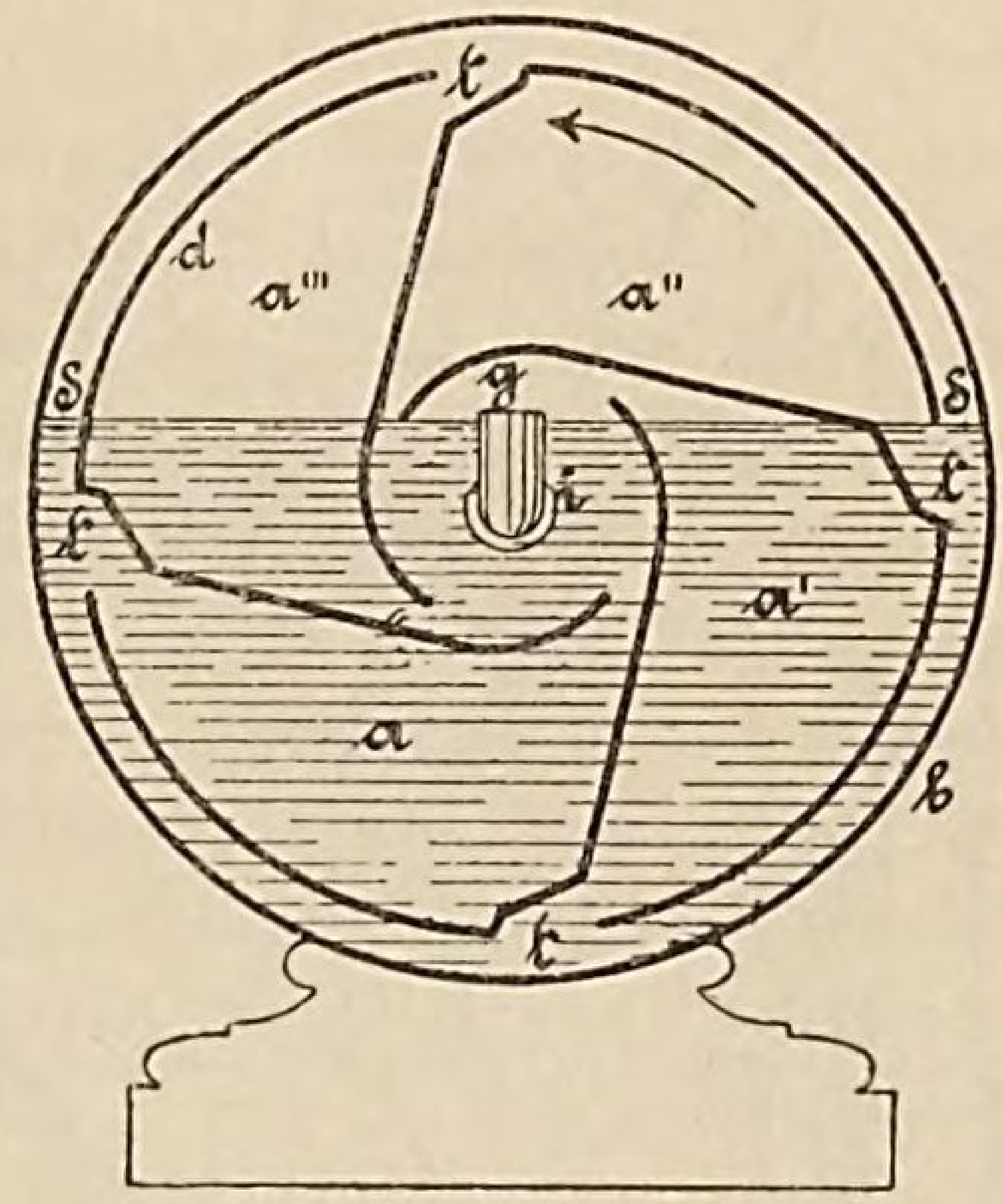


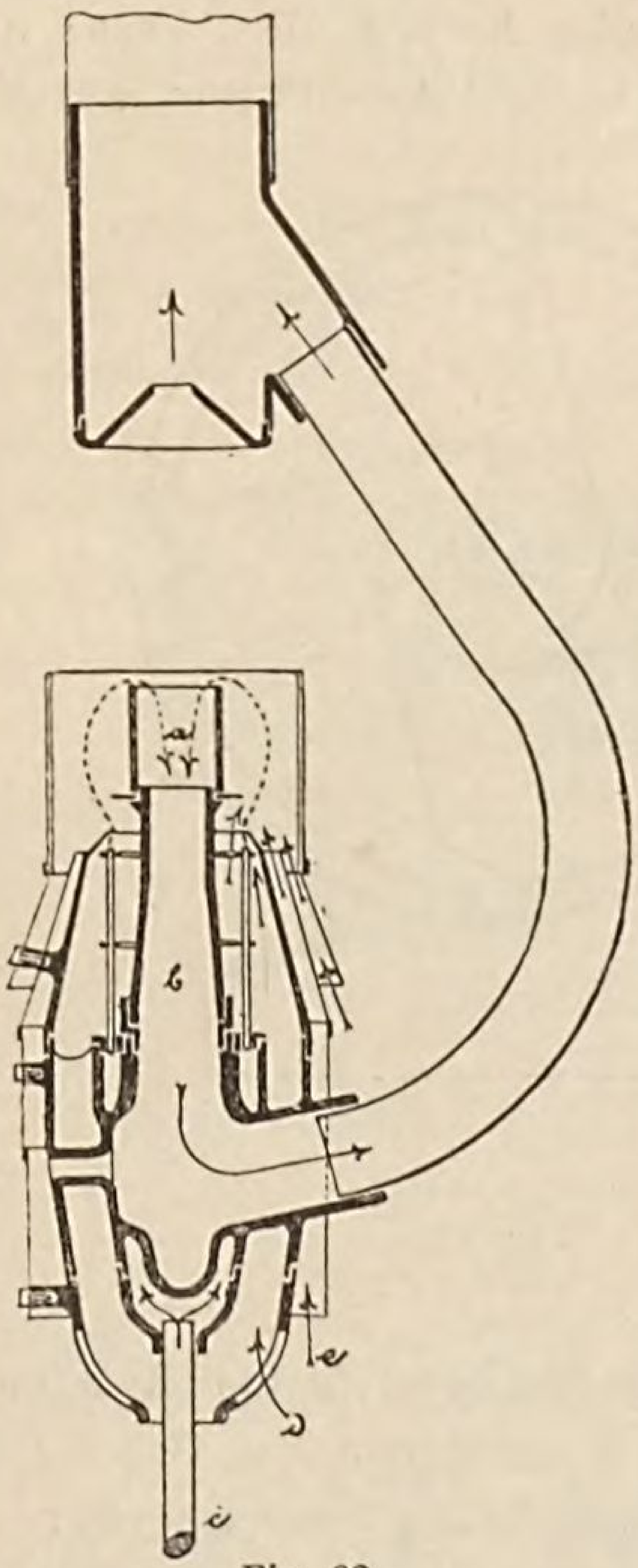
Fig. 92.

Das bei g in der Mitte eintretende Gas dreht die Trommel in der Richtung des Pfeiles, durch die Spalten t und das Rohr e entweicht das Gas. Der Wasserspiegel ist so bemessen, daſs, sobald die Auslaſsöffnung einer Kammer a" sich über denselben erhebt, also Gas austritt, das eintretende Gas in die nächste Kammer a′ gelangt, so daſs der Inhalt der Kammern dem Volum des durchgelassenen Gases entspricht. Die Drehungen der Trommel werden gezählt und die Anzahl der cbm wird an Zifferblättern angegeben.

Die weniger gebräuchlichen, unzuverlässigeren trockenen Gasmesser bestehen aus zwei Blasebälgen, von denen sich einer füllt, während der andere entleert wird.

Brenner. Um dem verbrennenden Gase genügend Luft zuzuführen, läſst man es nicht aus einer runden Öffnung ausströmen, sondern man plattet die Flamme ab durch Zweilochbrenner (Fischschwanzbrenner), oder gewöhnlich durch Schlitzbrenner (Fledermaus-, Schmetterlingsbrenner), welche namentlich für die offenen Flammen der Straſsenlaternen und Fabrikräume benutzt werden. Bei gleicher Gasmenge und Druckstärke giebt eine bestimmte Schnittweite das Maximum an Helligkeit. Der Druck soll möglichst gering sein, doch so stark, daſs die Flamme nicht flackert.

Für kohlenstoffreiches Gas, z. B. Ölgas, mufs die Brennerspalte schmaler, die Flamme dünner sein, als für kohlenstoffärmeres. Die Brennerköpfe werden von Speckstein gefertigt; Metall oxydiert sich und kühlt die Flamme ab. Für Zimmerbeleuchtung dienen Argandbrenner mit Cylinder, bei denen das Gas aus vielen kreisförmig geordneten Löchern ausströmt (vergl. S. 256).


Fig. 93.

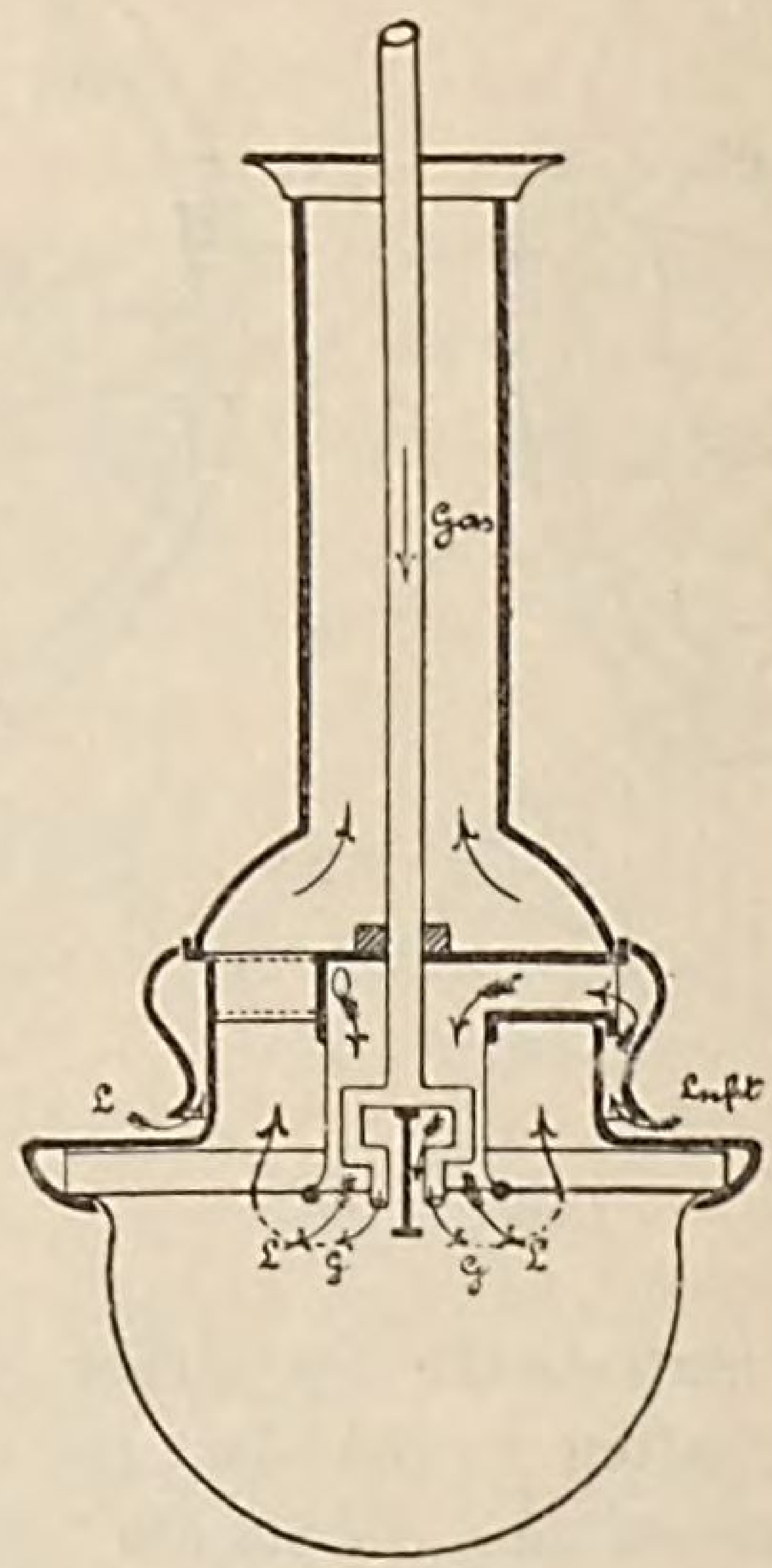


Fig. 94.

Einen grofsen Fortschritt hat die Gasbeleuchtung gemacht durch Vorwärmung des Gases und der Luft. Siemens Regenerativlampe in verschiedenen Gröfsen, von 200 Kerzen und mehr, zeigt Fig. 93 im Schnitt. Die um den Porzellanring a brennende Flamme wird in das mittlere weite Rohr b nach unten gezogen, so dafs die Verbrennungsgase das aufsen aufsteigende Leuchtgas und die Verbrennungsluft vorwärmen. Das Leuchtgas tritt bei c ein und aus einem schmalen Ring in der Richtung der punktierten Linien nach a aus; die Luft tritt bei d, e und f ein, den Gasring von innen und aufsen umspülend.

Die neuere, noch bessere Wenhamlampe, Fig. 94, in zahlreichen Konstruktionen, sowie die invertierten Siemensbrenner sind ausgezeichnet dadurch, dafs sie nach unten keinen Schatten werfen, und eignen sich für Schaufenster und gröfsere Räume. Das Leuchtgas G tritt vorgewärmt nach unten aus einem ringförmigen Specksteinbrenner aus, innen und aufsen von ebenfalls vorgewärmter Luft umspült; die Flamme breitet sich zu einer grofsen Kreisfläche aus und wird nach oben abgesaugt. Eine Glasglocke schliefst die Lampe nach unten ab.

Die Gasersparnis in diesen Regenerativlampen ist sehr erheblich, und um so gröfser, je gröfser die Lampe ist. Heim fand für hannoversches Leuchtgas:

	Lichtstärke:	Gasverbrauch für Kerze und Stunde:
Schnittbrenner (6 Kubikfufs)	17 Kerzen	14,8 l
Argandbrenner	22 „	10,9 „
Auers Glühlicht (s. S. 275)	14,4 „	6,6 „
Siemens Regenerativlampe No. 3, horizontal . .	65,3 „	7,0 „
desgl. No. 1, „ . .	222 „	7,3 „
Wenhamlampe No. 2, vertikal	46 „	5,6 „
desgl. No. 4 „	202 „	3,3 „

Bei stärker leuchtendem Gase ist die Ersparnis geringer.

Die Untersuchung des Leuchtgases erstreckt sich auf Leuchtkraft, spez. Gewicht, Gemengteile und hygienische Wirkungen.

Die Leuchtkraft wird ermittelt durch Photometer, gewöhnlich durch das Bunsensche, in welchem ein Papier mit Ölfleck von zwei Seiten, durch ein Normallicht und durch das zu untersuchende, belichtet wird; wenn der Fleck verschwindet, sind beide Lichtquellen gleich stark. Als Lichteinheit dienen Normalkerzen, deren es leider verschiedene (englische Walrat-, deutsche Paraffinkerzen), nicht unerheblich von einander abweichende, und wegen Ungleichheit der Dochte unter sich schwankende, giebt. Seit 1891 ist das Hefner-Licht in Deutschland als Lichtmafs angenommen worden, eine von v. Hefner-Alteneck konstruierte mit reinem Amylacetat gespeiste Lampe, deren Lichtstärke bei bestimmter Flammenhöhe und Dochtstärke (der Docht steckt in einer Hülse) deshalb eine gleichmäfsigere ist, weil der Docht nicht in die Flamme ragt. Ein Hefner-Licht = 0,81 deutsche = 0,87 engl. Kerzen. Eine internationale Konferenz zu Paris hat 1883/4, als praktisch wenig brauchbare Einheit, das Viollesche Platinlicht angenommen, d. i. diejenige Lichtmenge, welche von 1 □cm schmelzendem Platin (Temp. 1775°) ausgestrahlt wird. Aus der chemischen Zusammensetzung kann die Leuchtkraft des Gases nicht ermittelt werden (s. S. 260).

Das spezifische Gewicht wird ermittelt durch direkte Wägung mit der Luxschen Wage, oder nach Bunsen durch Ausströmenlassen aus einer feinen Öffnung unter konstantem Druck; die Ausströmungsgeschwindigkeiten verhalten sich annähernd umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den spezifischen Gewichten. Diese Bestimmung hat nur Wert bei Berücksichtigung des Kohlensäuregehalts.

Die chemische Analyse wird, was die Hauptgemengteile betrifft, durch die Gasanalyse nach Hempel u. a. ausgeführt. Man ermittelt in 100 ccm Gas bei gleichbleibendem Druck und gleichbleibender Temperatur die einzelnen Gemengteile durch Behandeln mit Absorptionsmitteln: die Kohlensäure wird durch Kalilauge, die schweren Kohlenwasserstoffe durch rauchende Schwefelsäure, Kohlenoxyd durch ammoniakalische Kupfer-

chlorürlösung absorbiert; Wasserstoff wird nach dem Zumischen von Luft durch Palladiumasbest, Grubengas ebenso in Drehschmidts Platincapillare verbrannt; der Rest ist Stickstoff. Ist Sauerstoff vorhanden, so absorbiert und bestimmt man ihn durch pyrogallussaures Kali. Kleine Beimengungen von Ammoniak werden durch $^1/_{10}$ Normalsäure, Schwefel durch Verbrennen zu Schwefelsäure in gröfseren Gasmengen bestimmt.

Für die Gashygiene kommt im unverbrannten Leuchtgas am meisten das giftige Kohlenoxyd in Frage. Schon 0,03—0,2 Vol. % CO, oder 2 Vol. % Leuchtgas, der Luft beigemengt, erzeugen Kopfweh, Bewufstlosigkeit und bei längerem Einatmen den Tod; an frischer Luft verschwinden selbst schwere Vergiftungserscheinungen wieder. Bei Rohrbrüchen kann das Gas, namentlich im Winter im gefrorenen Boden den Leitungsrohren folgend, aus weiten Entfernungen in die Häuser gelangen. Man findet kleine Mengen Leuchtgas, bis 0,02 % und weniger, durch den Geruch, welcher von Spuren organischer Schwefel- und Stickstoffverbindungen herrührt; ist das Gas durch Erdschichten gegangen, so kann es geruchlos sein; man prüft dann mit Palladiumpapier, welches durch Spuren Kohlenoxyd geschwärzt wird; oder durch die Blutprobe, indem man Blut mit der kohlenoxydhaltigen Luft schüttelt und spektroskopisch untersucht; die zwei Absorptionsstreifen des Kohlenoxyd-Hämoglobins, welche denjenigen des Sauerstoff-Hämoglobins gleichen, verschwinden nicht wie diese durch Reduktionsmittel (weinsaures Eisenoxydul-Ammoniak).

Gröfsere Mengen Leuchtgas können mit Luft explosive Gemische erzeugen. Am gefährlichsten sind Gemische von 1 Vol. Gas und 6 Vol. Luft; solche mit weniger als 5 Vol. % Gas und mehr als 30 Vol. % explodieren nicht mehr.

Das verbrennende Gas wirkt schädlich durch S- und N-gehalt; Schwefelverbindungen erzeugen die namentlich den Pflanzen schädliche Schweflige Säure; Ammoniak zum Teil Cyan und Stickoxyde. In der Regel ist für beide ein Maximalgehalt vorgeschrieben, in London z. B. höchstens 570 mg Schwefel im cbm; in Deutschland enthält das Gas in der Regel noch weniger Schwefel. Sehr lästig wird in geschlossenen Räumen das verbrennende Gas durch Wärme, Kohlensäure und Wasserdampf. Eine Gasflamme von 150 l stündlichem Verbrauch giebt in 1 St. 800 Calorien, 170 g CO_2 und 160 g H_2O, während ein Mensch nur 92 Cal., 44 g CO_2 und 33 g H_2O ausgiebt. Deshalb sind Lampen mit Ventiliervorrichtungen, wie sie an den Siemens- und Wenhamlampen leicht anzubringen sind, sehr angenehm. — Das elektrische Licht hat alle diese Übelstände nicht oder nur in sehr geringem Mafse.

Leuchtgas zum Heizen. So lange andere billigere Gase, wie Wassergas, Dowsongas noch nicht genügend zur Verfügung stehen, wird das Leuchtgas immer ausgedehnter zum bequemen Heizen in Haushaltungen und zum Betrieb von Kleinmotoren angewendet. In vielen Städten liefern die Gasanstalten das am Tage verbrauchte Heizgas um

$^1/_5$—$^1/_2$ billiger, als das Abend- und Nachtgas (in Brüssel kostet 1 cbm Taggas 10 Cts., Abendgas 20 Cts.); der Ausfall infolge der niedrigeren Preise wird durch bessere Ausnützung der Anlagen und Mehrverbrauch aufgewogen. Der Heizwert des Leuchtgases ist sehr bedeutend (s. S. 24), der Preis desselben aber für dieselbe Wärmemenge ein höherer als bei allen anderen Heizgasen.

Vielleicht werden in Zukunft in den Gasanstalten zwei Sorten Gas hergestellt, wozu ein doppeltes Rohrnetz erforderlich sein würde. Man könnte die Kohlen zunächst wie bisher durch trockene Destillation auf Leuchtgas destillieren, um dann in denselben Erhitzungsapparaten mittels zugeleiteten Wasserdampfes Wassergas oder Dowsongas zu erzeugen.

Holzgas.

Nur selten wird Leuchtgas aus Holz als Hauptprodukt erzeugt, wo das Holz sehr billig und Kohlen sehr teuer sind; sonst gewinnt man es als Nebenprodukt bei der Holzverkohlung. Das Holzgas ist sehr reich an Kohlensäure (30—40 %) und Kohlenoxyd (bis 25 %), und arm an schweren Kohlenwasserstoffen, wenn es bei niedriger Temperatur erzeugt wird; wenn aber Holz aus stark glühenden sehr geräumigen Eisenretorten destilliert wird, so dafs die flüssigen Destillate weitere Zersetzung erleiden, besitzt das Gas höhere Leuchtkraft. Es ist schwefelfrei und hat ein hohes spez. Gewicht von 0,6—0,7. — Leuchtgas aus Torf und Knochen gewinnt man nur als Nebenprodukt.

Ölgas, Fettgas.

Durch trockene Destillation von Fetten aller Art, Abfällen von Pflanzen- und Tierfetten, Wollfett, Harzen, Paraffinölen, Petroleumrückständen erhält man ein vorzügliches Leuchtgas von hoher Leuchtkraft, sehr reich an schweren Kohlenwasserstoffen, welches sich zur Beleuchtung kleinerer Fabriken etc. eignet. Man verwendet in Deutschland fast ausschliefslich Schweröle der sächsischen Paraffinindustrie, in Österreich galizische Erdwachs-, in Rufsland Bakuschweröle. Einen trefflichen Ölgasapparat von Hirzel in Leipzig zeigt Fig. 95.

In die glühende eiserne Retorte B tropft aus dem Behälter L langsam Öl zu, welches sofort in Gase und Kohlenstoff zerlegt wird; durch Schliefsen des Zufuhrhahnes a kann jeden Augenblick die Gasentwickelung unterbrochen werden. Das Gas gelangt durch die Vorlage E nach dem flachen Kühler T und dem mit Koks gefüllten Teerabscheider (Kondensator) G, dann zum Reiniger J, worin mit trockener Reinigungsmasse etwas Schwefel entfernt wird, dann durch K zum Gasbehälter H. Gaswasser wird nicht gewonnen; der in T und G sich sammelnde Teer kann wieder mit vergast werden.

Sehr verbreitet sind auch die Apparate von J. Pintsch, welcher das Öl in einer Retorte verdampft, und die Dämpfe in einer zweiten

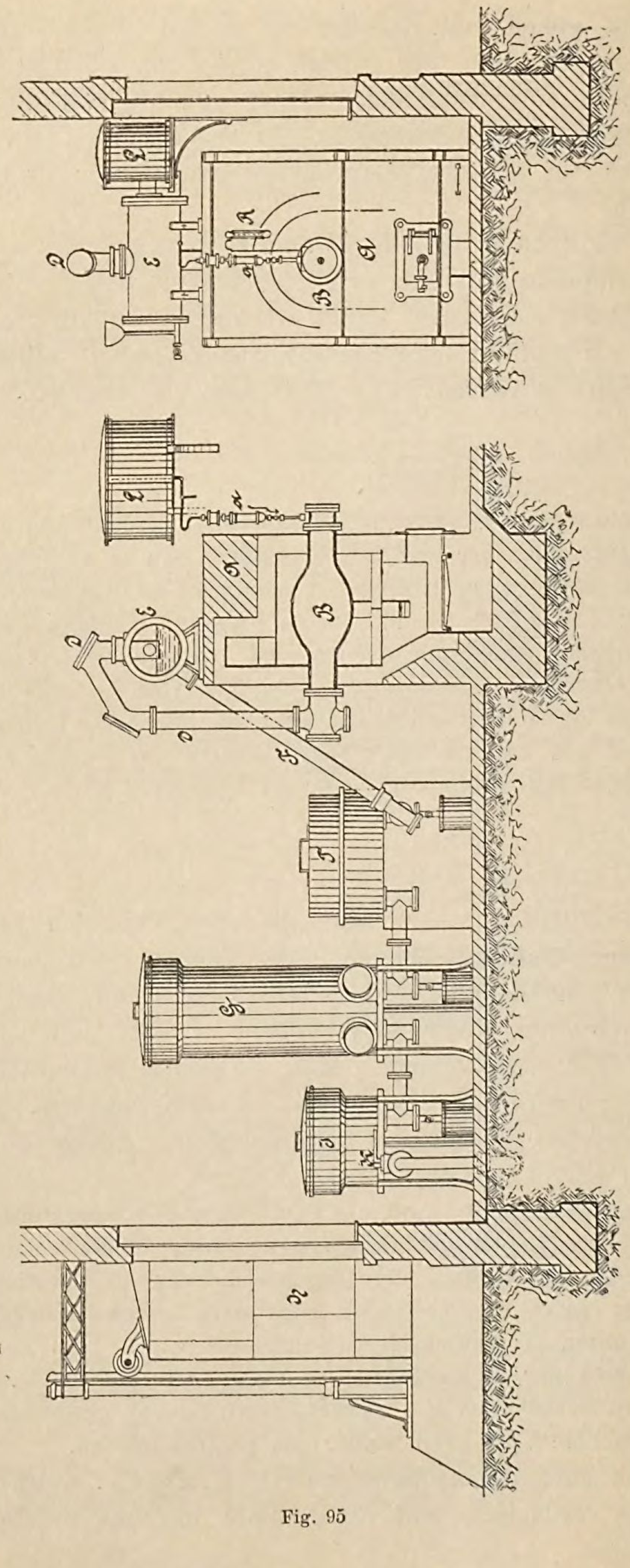


Fig. 95

glühenden Retorte weiter in permanente Gase zerlegt. Das Pintsch-Gas wird jetzt allgemein, im In- und Auslande, zur Beleuchtung von Eisenbahnwagen verwendet, wo es die schlechtere und teuere Ölbeleuchtung vollständig verdrängt hat; ferner zur Beleuchtung von Bojen, z. B. auf dem Suezkanal. Das Pintsch-Gas wird auf etwa 10 Atm. komprimiert und durch Leitungen auf den Stationen, wo sich eine Fabrik befindet, in die unter den Wagen befindlichen eisernen Cylinder bei 6 Atm. eingelassen. Durch das Komprimieren wird ein Teil der schweren Kohlenwasserstoffe (Benzol) verflüssigt, wodurch die Leuchtkraft vermindert wird; bei Steinkohlengas würde diese Verminderung sehr erheblich sein, auch ist dessen Leuchtkraft an sich viel geringer, so dafs es sich zum Komprimieren und zum Transport nicht eignet.

Karburiertes Leuchtgas.

Die Leuchtkraft eines jeden Gases läfst sich durch „Karburieren“, d. h. durch Einverleiben schwerer Kohlenwasserstoffe, verstärken. Das Karburieren des Steinkohlengases kann vorgenommen werden während der Destillation der Kohlen, durch Zusatz von Kännelkohle, welche leider sehr teuer ist, oder durch Einspritzen von Teer oder Teerölen oder Petroleumölen in die Gasretorten. Oder man karburiert auf kaltem Wege, indem man nach Maxim-Clark das Gas beim Austritt aus dem Gasbehälter durch leicht flüchtigen Petroleumäther streichen läfst. Indessen ist dies Karburieren nicht immer vorteilhaft, auch verträgt ein mit Benzindämpfen angereichertes Gas kein sehr weites Fortleiten, ohne wieder Benzin als Flüssigkeit abzusetzen.

In Nord-Amerika wird das Steinkohlengas verdrängt durch billigeres karburiertes Wassergas. Man stellt aus den dort reichlich vorhandenen Anthracitkohlen Wassergas dar und leitet dies durch glühende Kammern, in denen Petroleumrückstände vergast werden. Das Gas besitzt hohe Leuchtkraft, ist aber wegen des hohen Kohlenoxyd-Gehalts giftiger als Steinkohlengas. Für unsere Verhältnisse würde ein solches Leuchtgas zu teuer sein. — „Luftgas“ wird erhalten, wenn Luft durch Petroleumäther (Gasolin) geleitet wird; dieselbe führt so viel Benzindämpfe mit, dafs ein Gas von hoher aber nicht konstant bleibender Leuchtkraft entsteht.

Auers Glühlicht.

Das Problem „viel Licht neben wenig Wärme“ ist, wie durch die elektrische Beleuchtung, so auch beim Leuchtgase seiner Lösung näher geführt durch das Glühlicht von Auer. Auer läfst statt Kohlenstoff gewisse Metalloxyde in der Gasflamme leuchten (S. 255); er tränkt ein cylindrisches Baumwollgewebe mit Lanthan-, Zirkon- u. a. Nitraten und hängt es in die mit Luft entleuchtete Bunsensche Gasflamme; das Baumwollgewebe verbrennt und läfst ein Netz der in hellster Weifsglut strahlenden Oxyde zurück. Die früher sehr zerbrechlichen „Leuchtstrümpfe“ sind durch Auer kürzlich erheblich verbessert, so dafs ihre Lebensdauer 500—800 Brennstunden beträgt; allmählich verschleifsen sie und verlieren an Leuchtkraft. Das neue Auer-Licht ist (viel mehr als das alte, S. 271) ausgezeichnet durch geringen Gasverbrauch und geringe Wärmeentwickelung; eine 50kerzige Flamme giebt bei 100 l stündlichem Gasverbrauch nur 540 Cal. (vgl. S. 272).

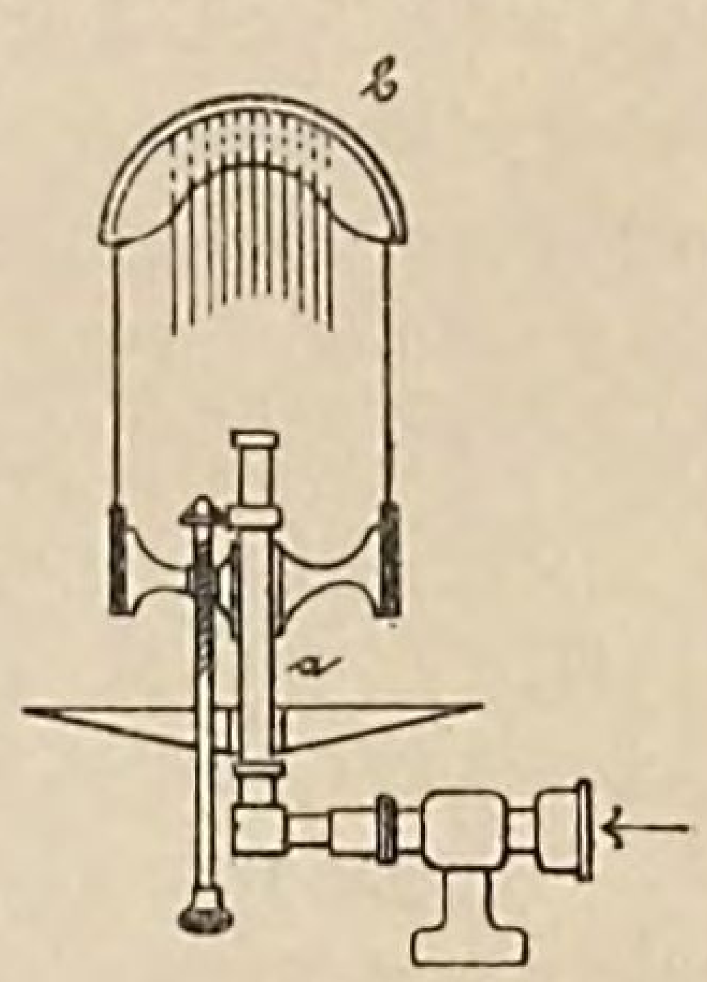


Fig. 96.

Auf gleichem Prinzip beruht Fahnejhelms Wassergasbrenner, bestehend aus kammartig in einem Bügel befestigten Stiften von gebrannter Magnesia (Fig. 96), welche in die nicht leuchtende Wassergasflamme gehängt ein sehr helles weifses Licht geben, sich aber ziemlich rasch abnutzen.

Kokereien.

Noch gröfsere Mengen Steinkohlen, als in den Leuchtgasfabriken, werden in den Kokereien der trockenen Destillation unterworfen. England erzeugt in Kokereien etwa 8 Mill. t Koks aus 14 Mill. t Steinkohlen, Deutschland in 10000 Koksöfen ebensoviel Koks aus 12 Mill. t Kohlen, wovon über die Hälfte in Westfalen. Hier sind die Koks Haupterzeugnis und dienen zu metallurgischen Zwecken, namentlich zum Ausschmelzen von Eisen in den Hochöfen. Die Steinkohlen sind dazu weniger geeignet, weil sie leicht schmelzen oder erweichen und der Gebläseluft nicht genügend Durchgang gestatten, und weil sie reich an Schwefel sind; gute Koks dagegen sind unschmelzbar, fest und hart, so dafs sie den Druck der Hochofenbeschickung tragen, zerfallen auch nicht zu Grus und sind ärmer an Schwefel. Die Koks enthalten 84—93 % C, bis 2 % H, bis 7 % O und mehr oder weniger Asche; ihr Heizwert beträgt 7 bis 8000 Cal., in gleichem Volum enthalten sie weniger Heizstoff, als die dichteren Steinkohlen; je dichter die Koks, um so höhere Temperaturen lassen sich damit erzeugen. Koks sind grauschwarz, schwer entzündlich, sie rufsen und rauchen nicht und geben nur die blaue Kohlenoxydflamme.

Zur Erzeugung dichter und fester stark gesinterter Koks, wie sie die Eisenhochöfen gebrauchen, eignen sich nur Backkohlen (Westfalen, Niederschlesien); Magerkohlen und nicht sinternde Flammkohlen (z. B. die Oberschlesiens) geben Koks von derselben Form wie die Kohle, ohne Sinterung, leicht zerbröckelnd und zur Eisengewinnung ungeeignet. Je höher die Verkokungstemperatur ist und je rascher erhitzt wird, um so dichter und fester werden die Koks, weil dann die teerigen Destillationsprodukte zum grofsen Teil noch innerhalb der Koks unter Kohlenstoffabscheidung zersetzt werden. Bei sehr langsamem Erhitzen geben auch gute Backkohlen schlechte Koks.

Koks sind auch zum Heizen in Dampfkessel- und anderen Feuerungen geeignet, weil sie ohne Rauch verbrennen, auch für Zimmeröfen, weil sie weniger schmutzen als Steinkohlen und nicht riechen, doch erfordern sie wegen ihrer geringeren Dichte gröfsere Heizflächen. Für die Haushaltungen in den Städten liefern die Gasanstalten genügend Koks, welche aber noch weniger dicht sind als diejenigen der Kokereien.

Die Eisenhütten stellen ihren sehr grofsen Bedarf an Koks — statt der früher benutzten Holzkohlen — in eigenen Kokereien an Ort und Stelle her. Sie bedienen sich dazu grofser gemauerter Öfen, welche durch die entweichenden verbrennenden Gase geheizt werden. Meist werden dabei Teer und Ammoniak mit verbrannt und gehen verloren. Erst in neuerer Zeit hat man angefangen, diese wertvollen Nebenprodukte zu verdichten und nur die nicht kondensierbaren Gase zu den

Öfen zurück zu führen und diese damit zu heizen. Man hat dazu sehr kostspielige Kondensationsanlagen, ähnlich denjenigen der Gasanstalten, geschaffen, welche sich aber bei nicht zu niedrigen Teer- und Ammoniakpreisen sehr gut bezahlt machen, und es sind durch diese „Kokereien mit Gewinnung der Nebenprodukte“, auch „Kohlendestillationsanstalten“ genannt, den Industrieen der Teerprodukte (Farbenindustrie) und der Ammoniaksalze (Landwirtschaft) neue sehr ergiebige Quellen erschlossen. Die frühere Annahme, dafs die Erzeugung guter Koks mit Gewinnung der Nebenprodukte nicht vereinbar sei, hat sich als Vorurteil erwiesen. Das Gas der Kokereien ist als Leuchtgas schlecht, weil es infolge der längeren Berührung mit den glühenden Flächen in den grofsen Koksöfen kohlenstoffärmer ist als das Gas der Gasanstalten, aber als Heizgas ist es gut und nach Heizung der Koksöfen bleibt noch ein beträchtlicher Teil davon zur Heizung von Kesseln etc. übrig.

Man verwendet für Koks die Kohlen zerkleinert; die besser als solche verkäuflichen Stück-, Knabbel- und Nufskohlen werden abgesiebt. Wenn erforderlich, wird das Kohlenklein durch nasse Aufbereitung, Schlämmprozesse, von der Gangart getrennt und kommt mit $10\,^0/_0$ H_2O in die Koksöfen.

Die Koksöfen unterscheidet man als Öfen ohne und mit Gewinnung der Nebenprodukte. Sehr verbreitet sind, namentlich in England und Amerika, die alten Bienenkorböfen, gemauerte Räume von der Form eines Bienenkorbes, in welche von aufsen Luft eintritt, so dafs durch Verbrennung eines Teiles der Kohle die Hauptmenge verkokt wird, ähnlich wie bei den Holzkohlenmeilern; die Gase brennen z. T. oben ungenützt heraus. Jameson hat versucht, bei diesen Öfen die Nebenprodukte durch Absaugen aus besonderen Öffnungen unten zu gewinnen, aber ohne rechten Erfolg. Der Teer ist, infolge des Luftzutritts und der sehr niedrigen Temperatur, von ganz anderer Beschaffenheit als gewöhnlicher Steinkohlenteer, ärmer an aromatischen Kohlenwasserstoffen und mehr dem Holzteer gleichend.

In Deutschland sind neben Meiler- und Bienenkorböfen die Öfen von Coppé sehr verbreitet, in welchen die Kohle von aufsen erhitzt wird; Gas und Teer entweichen aus Abzugskanälen und werden unter der Sohle des nächsten Ofens und in seitlichen Zwischenkanälen verbrannt, den nächsten Ofen verkokend und zuletzt zum (niedrigen) Schornstein hinausbrennend. Aus den Coppé-Öfen sind seit 12 Jahren die bewährten Koksöfen mit Gewinnung der Nebenprodukte von G. Hoffmann und Otto hervorgegangen, von denen 1891 etwa 1200 in Deutschland im Betriebe waren; im Ganzen besitzt Deutschland 2000 Öfen mit Nebengewinnung.

Fig. 98 zeigt eine Reihe solcher Öfen nach Hoffmann-Otto im Querschnitt, Fig. 97 den Längsschnitt AB durch einen Ofen, und in den punktierten Linien den Längsschnitt CD durch die Zwischenkanäle. Die Öfen sind 9 m lang, 1,6 m hoch und 0,6 m breit, sie müssen schmal sein, damit die Hitze nach innen gelangt; je höher, desto dichter werden die Koks, aber auch um so schwieriger wird das Ausdrücken derselben. Das Heizgas tritt aus dem

Hauptrohr g in den Heizkanal s unter der Sohle des Ofens ein und verbrennt hier mit der durch den heifsen Regenerator r stark vorgewärmten Luft; die Heizgase steigen in den zwischen zwei Öfen liegenden Seitenkanälen t nach

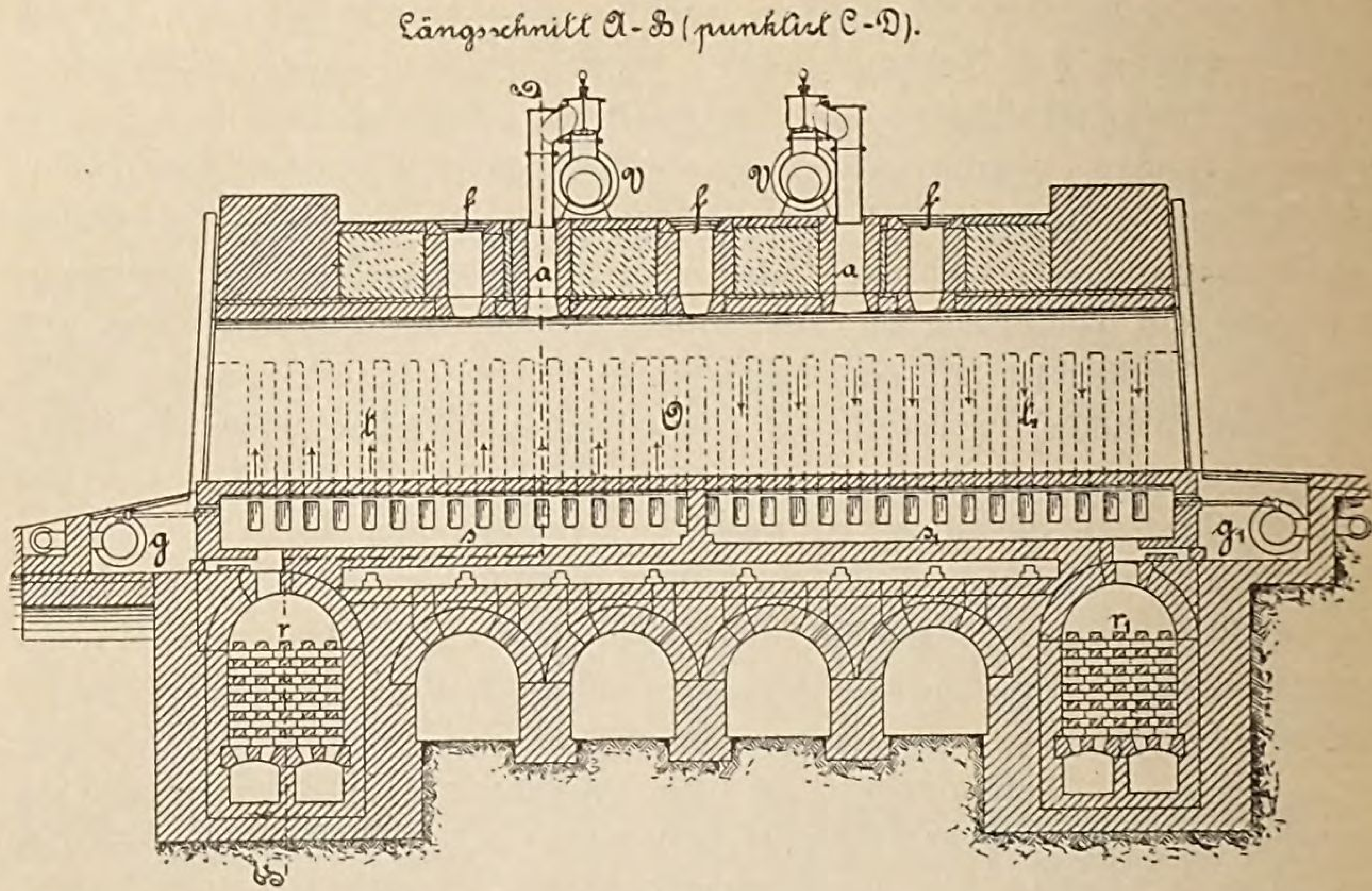


Fig. 97.

oben, ziehen nach rechts zur zweiten Hälfte des Ofens, durch die Kanäle t_1 nach unten, in den Sohlkanal s_1, um durch den zweiten Regenerator r_1, an diesen ihre Wärme abgebend, zur Esse zu entweichen. Nach einiger Zeit (1 St.) werden die Gase in umgekehrter Richtung geleitet, das Gas kommt aus g_1, die Luft durch Regenerator r_1, beide gehen durch s_1, t_1, t, s und r zur Esse. Die flüchtigen Zersetzungsprodukte der Kohlen entweichen aus den beiden Öffnungen a, durch die Teervorlage v und werden durch einen Exhaustor in die Reinigungsanlage abgesogen, wo sie in Kühlern und Skrubbern, ähnlich wie in den Gasanstalten, Teer und Ammoniak und zuletzt auch noch die Benzoldämpfe (da das Gas nicht zur Beleuchtung dient) abgeben; die Gase werden durch den Exhaustor zu einem Gasbehälter und aus diesem durch das Rohr g oder g_1 den Öfen wieder zugeführt. Der Einfachheit halber ist nur ein Paar Regeneratoren für die Vorwärmung der Verbrennungsluft

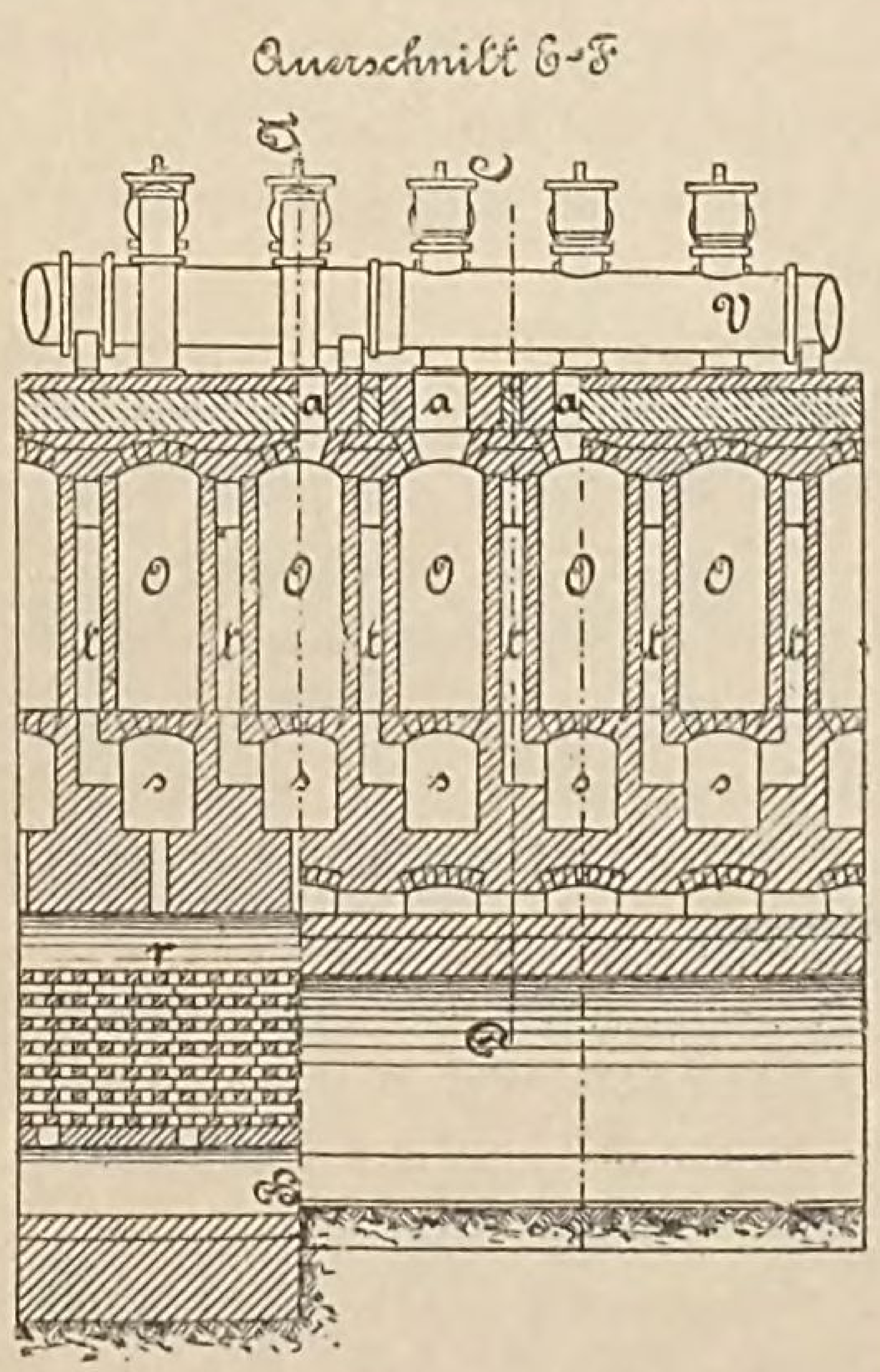


Fig. 98.

vorhanden, von welcher 6—10 Vol. auf 1 Vol. des sehr heizkräftigen Gases erforderlich sind; das Heizgas wird nicht vorgewärmt. Die Kondensationsanlagen neuerer Kokereien sind jetzt von gewaltigen Dimensionen und von grofser Vollkommenheit, so dafs die Gasanstalten von ihnen lernen können.

Die fertigen Koks bilden in den Öfen kompakte, in der Richtung der fortschreitenden Hitze regelmäfsig, nach Art des Basaltes, zerklüftete Stücke; unter den Einfüllöffnungen, wo die Schütthöhe am höchsten ist, sind die Koks am dichtesten. Nach Entfernung der Stirnplatten eines fertigen Ofens wird durch Maschinenkraft mittels einer Eisenplatte die glühende Koksmasse herausgedrückt und durch aufgespritztes Wasser gelöscht — eine grofsartige Wärmeverschwendung.

Eine etwas abweichende Konstruktion besitzen die Öfen von Knab-Carvès-Hüssener, mit welchen in Frankreich schon in den fünfziger Jahren die Gewinnung der Nebenprodukte versucht wurde; dieselben haben horizontale Züge in den Zwischenwänden, keine Regeneratoren, und die Gase und Luft werden nicht eingeprefst, sondern durch die Esse angesogen (Gelsenkirchen). — Die Öfen von Smet-Solvay besitzen ebenfalls horizontale Feuerzüge und zwischen je zwei Öfen noch dicke Zwischenmauern, welche als Wärmespeicher wirken und rascheres Erhitzen und höhere Temperaturen erzielen.

Ein Ofen verkohlt 5—6 t Steinkohlen in 30—48 St.; die Ausbeute beträgt aus westfälischen Kohlen (wasserfreien) bis 75 % an guten Koks (in den alten Bienenkorböfen kaum 60 %), 3 % (geringwertigen) Teer, dazu etwas für sich verdichtetes Benzol und 1 % oder mehr Ammonsulfat; vom Gas bleibt von der Heizung der Koksöfen noch übrig zum Heizen von Dampfkesseln. Die Weiterentwickelung der Koksöfen mit Gewinnung der Nebenprodukte war nach dem erheblichen Sinken der Teer- und Ammoniakpreise 1886 etwas ins Stocken geraten, ist aber jetzt wieder in Flufs gekommen; Kokserzeugung ohne Gewinnung der Nebenprodukte ist heute kaum mehr lohnend. Seit kurzem werden Versuche angestellt, dichtere Koks durch Feststampfen der Kohle herzustellen. Am besten würde Brikettierung mit Zusatz von Pech sein; dadurch würde gleichzeitig die Ausbeute an Koks erhöht und weniger backende Kohlen könnten zur Koksgewinnung herangezogen werden, doch ist dies Verfahren zu kostspielig.

Steinkohlenteer.

Litt. Lunge: Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks. 3. Aufl. 1888.

Steinkohlenteer wird als Nebenprodukt bei der Leuchtgasbereitung, in geringerem Umfange in den Kokereien, und noch weniger aus schottischen Hochöfen, welche mit Steinkohle betrieben werden, gewonnen. Man schätzt die jährliche Produktion an Teer in deutschen Gasanstalten auf fast 100 000 t, in den Kokereien könnte die dreifache Menge gewonnen werden; England erzeugt 560 000 t, Nord-Amerika 120 000 t Teer.

Der Steinkohlenteer hat seit der Entdeckung der Anilinfarbstoffe

1856 eine grofse Bedeutung für die chemische Industrie erlangt, so dafs jetzt in besonderen Fabriken die gröfsten Mengen desselben der Destillation unterworfen und auf Benzol, Naphtalin und Anthracen verarbeitet werden; eine deutsche Farbstofffabrik, Ludwigshafen, gebraucht täglich 4000 kg Benzol, entsprechend 120000 t Teer im Jahr. Ein anderer sehr wertvoller Bestandteil des Teers ist die Karbolsäure mit ihren Homologen, als Antiseptika von gröfster Bedeutung.

Infolge des Aufschwunges der Anilinfarbenindustrie trat eine erhebliche Steigerung der Teerpreise ein, die dann aber zur Überproduktion und raschem Preisfall geführt hat; 1000 kg Teer kosteten:

1870	1875	1877—79	1884	Anf. 1886	1892
23 Mk.	40 Mk.	23 Mk.	54—60 Mk.	12 Mk.	18 Mk.

Man verwendet den Teer unmittelbar zu konservierenden Anstrichen für Holz, Stein, für Salzsäuregefäfse, Bombonnes, Dachziegel, Dachpappe, auch für eiserne Leitungsrohre; zur Erzeugung von Rufs und zum Heizen. Die Teerheizung hat sich wegen der Dickflüssigkeit des Teers und der häufigen Verstopfungen der Ausflufsdüsen in Deutschland nicht eingeführt.

Bestandteile des Teers.

Der Steinkohlenteer ist eine schwarze Flüssigkeit von 1,1—1,2 spez. Gew., eigentümlich riechend, ein Gemisch von äufserst mannigfacher Zusammensetzung; er enthält:

1. Kohlenwasserstoffe: a) Kohlenwasserstoffe der Methanreihe (Paraffine C_nH_{2n+2}, vom Methan CH_4 an bis $C_{27}H_{56}$, namentlich hochsiedende; b) Olefine C_nH_{2n}, z. B. Amylen; c) Crotonylen C_3H_4; d) (vorwiegend) aromatische Kohlenwasserstoffe: Benzol, Toluol, drei Xylole, Mesitylen, Pseudocumol, Durol; Styrol, Naphtalin, Naphtalinhydrür, Methylnaphtalin; Diphenyl, Acenaphten, Fluoren; Anthracen, Anthracenhydrür, Methylanthracen, Phenanthren, Fluoranthen, Pyren, Chrysen, Reten u. a.

2. Phenole: Phenol, drei Kresole, Xylenole, Naphtole u. a.

3. Sulfide: Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Mercaptane, Thiophen und Homologe.

4. Stickstoffverbindungen: Ammoniak, Methyl- und Äthylamine; Anilin; Pyridin, Chinolin, Acridin; Acetonitril, Pyrrol, Carbazol.

5. Sehr wenig Essigsäure und Benzoësäure.

6. Die Hauptmasse des Teers besteht aus dickflüssigem, nicht ohne Zersetzung destillierbarem Asphalt oder Pech, einem unentwirrtem Gemisch zahlloser Stoffe.

Von wertvollen Bestandteilen liefern gute deutsche Gasteere etwa:

1,2—1,6 % Benzol, C_6H_6 und Toluol, $C_6H_5-CH_3$ (Anilinbenzol),
0,6—0,8 „ Schwerbenzole (Homologe des Toluols),
0,4—0,5 „ reines Phenol, C_6H_5-OH,
1,0—1,5 „ Kresole, $C_6H_4(CH_3)-OH$ und Hom.,

3,0—6,0 % Naphtalin, $C_{10}H_8$,
0,4—0,5 „ reines Anthracen, $C_{14}H_{10}$,
0,25 % Pyridin- und Chinolinbasen.

Dazu:

20 % Schweröle zum Imprägnieren (z. B. Naphtole enthaltend),
50 bis 60 % Pech, wovon $^1/_3$ fester Kohlenstoff,
5 % und mehr Wasser und Verluste.

Von dem gesamten Benzol der Steinkohlen finden sich nur 5—10 % im Teer, 90—95 % bleiben im Leuchtgase.

Die Quantität und Qualität des Teers ist sehr verschieden. Die oberschlesischen Kohlen geben mehr Benzol als die westfälischen, die Kännelkohle liefert viel Paraffine; bei der heifsen Gasheizung wird der Teer ärmer an leichtflüssigen Bestandteilen (Benzol), reicher an Naphtalin und an festem Kohlenstoff; die heutigen Gasteere enthalten oft 20 % und mehr festen Kohlenstoff (s. S. 263). Der Teer der Kokereien steht dem Gasteer meist etwas nach, an Qualität und Quantität (3 bis 3,5 % aus 100 Kohle, gegen 4—4,5 % der Gasanstalten); der Teer der schottischen Hochöfen ist zur Gewinnung aromatischer Kohlenwasserstoffe nicht geeignet, er gleicht mehr dem Holzteer und findet Verwendung als Hochofen-Kreosot, „Neosot“, als Antiseptikum.

Die Bestrebungen, die Destillation der Kohlen so zu leiten, dafs besserer Teer entsteht, oder Teer auf Kosten des Leuchtgases an Benzol anzureichern, um dieses dann mit Petroleumbenzin wieder zu karburieren, haben wenig Aussicht auf Verwirklichung, so lange die Teerprodukte so billig sind, d. h. in den Leuchtgasanstalten; in den Kokereien dagegen sucht man dem Gas möglichst alles Benzol zu entziehen (S. 278).

Destillation. Die Art der Verarbeitung des Teers ist bei den grofsen Preisschwankungen des Rohstoffs und der Erzeugnisse eine sehr wechselnde. Bei niedrigen Benzolpreisen werden die Leichtöle häufig gar nicht auf Benzol verarbeitet, sondern als Fleckwasser, Firnisöl und Karburieröl abgesetzt; die Abscheidung des Anthracens ist bei anthracenarmen Teeren nicht lohnend; die Karbolsäure wird nur zum kleinen Teil isoliert, für alle im Teer vorhandene ist gewöhnlich keine Verwendung, aber ein plötzlicher grofser Bedarf daran, bei Epidemieen und Krieg, kann den Betrieb der Teerdestillation vollständig verändern. Grofse Mengen Steinkohlenteer werden nicht in die Endprodukte zerlegt. Man destilliert nur die Leichtöle ab und verwendet den Rückstand als Asphalt für Dachpappe und zu Anstrichen, oder man arbeitet auf „Pech“, indem man auch noch die Schweröle abdestilliert.

Der Teer wird, nachdem er durch längeres Lagern vom suspendierten Gaswasser möglichst getrennt ist, aus schmiedeeisernen Blasen mit nach innen gewölbtem Boden und gufseisernem Helm, seltener aus

liegenden Kesseln, von 20—30 t Inhalt, durch direkte Feuerung destilliert. Wassergehalt bewirkt starkes Schäumen. Zweckmäſsig wird, namentlich bei hohem Gehalt an freier Kohle, gleichzeitig evakuiert, auch gegen Ende Wasserdampf eingeleitet, und durch schleifende Ketten das Ansetzen eines Bodenabsatzes verhindert. Das Destillat geht durch Kühlröhren von Eisen oder Blei, welche anfangs von kaltem, später von warmem Wasser umgeben und durch eine Mauer von der Blase getrennt sind, und den im Anfang und am Ende entweichenden Gasen Abzug gestatten. Man fängt das Destillat in 3—5 Fraktionen auf, nach Siedepunkt, wenn mit Thermometer destilliert wird, oder gewöhnlich nur nach spez. Gewicht und nach Aussehen, als:

1. Vorlauf bis 105°,
2. Leichtöl „ 170°,
3. Mittelöl (Karbolöl) bis 230°,
4. Schweröl bis 270°,
5. Anthracenöl über 270°;

das zurückbleibende Pech wird dickflüssig aus einer Öffnung unten abgelassen.

1. Die Leichtöle, spez. Gew. 0,8—0,95, werden, gewöhnlich mit den Vorlaufölen vereinigt, zunächst nochmals destilliert und das über 170° Siedende mit den Mittelölen vereinigt, dann in guſseisernen oder verbleiten Holzkästen mit etwa 5% konz. Schwefelsäure längere Zeit kalt digeriert, wodurch Basen gebunden, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Phenole und Schwefelverbindungen (z. B. Thiophen) gelöst oder verharzt werden; der Verlust beträgt 5—10% Die dunkel gefärbte „Reinigungssäure“ ist schlecht zu verwerten, sie wird z. T. auf Ammonsulfat verarbeitet; beim Sättigen mit Ammoniak scheiden sich die schwarzen harzigen Stoffe gröſstenteils als Schaum ab und werden abgeschöpft; oder sie wird mit Wasser verdünnt, worauf sich Teer abscheidet, und die wässerige Säure wird wieder eingedampft. Die Reinigungssäure enthält auch die Basen des Teeröls, namentlich Pyridin C_5H_5N (Siedep. 111°) und Homologe, welche als rohe Mischung zum Denaturieren des Spiritus dienen. Zweckmäſsig ist vor der Behandlung mit Schwefelsäure eine solche mit Natronlauge, welche die Karbolsäure aufnimmt.

Die mit Schwefelsäure gereinigten, mit Wasser und verdünnter Natronlauge gewaschenen Leichtöle werden durch fraktionierte Destillation weiter zerlegt in 1. Vorlauf, 2. Rohbenzol, Siedep. 70—140°, 3. Auflösungsnaphta, Siedep. 140—170° und 4. Rest.

Das Rohbenzol, als 50- oder 90prozentiges Benzol Handelsware, wesentlich aus Benzol und Toluol bestehend, wird dann, in der Regel in den Farbenfabriken, durch die vollkommensten Rektifizierapparate von Savalle, Heckmann u. a., ähnlich den Spirituskolonnen (w. s.), in die einzelnen Individuen zerlegt; die vollkommene Trennung ist schwierig. Ein 90prozentiges Benzol giebt etwa 70%, ein 50prozentiges 44—48%

reines Benzol. Das Ergebnis der Rektifikation von 100 l eines 50prozentigen Handelsbenzols von 62—150° Siedep. war z. B.:

6 l	Vorlauf,	Siedep.	62— 80°.
44 „	Reinbenzol,	„	80— 82°.
6 „	Zwischenprodukte,	„	82—110°.
17 „	Reines Toluol,	„	110—112°.
5 „	Zwischenprodukte,	„	112—137°.
9 „	Xylole,	„	137—140°.
5 „	Zwischenprodukte,	„	140—148°.
8—9 „	Trimethylbenzole,	„	148—150°.

Die Zwischenprodukte werden nochmals fraktioniert. Das Reinbenzol des Handels („Blauöl“) enthält noch Spuren von Toluol, nicht nitrierbaren Paraffinen, Thiophen, Pyridin und Schwefelkohlenstoff. Die reinen Kohlenwasserstoffe dienen zur Darstellung der Anilinfarbstoffe (w. s.).

Die über 140° siedende Auflösungsnaphta oder Benzin, event. die gesamten Leichtöle, verwendet man als Fleckwasser in den chemischen Wäschereien, zur Bereitung von Firnissen (Lösungen von Harzen), zum Lösen von Kautschuck für wasserdichte Zeuge, zum Reinigen von Anthracen und zum Karburieren von Leuchtgas. Von dem zu gleichen Zwecken dienenden Petroleumbenzin unterscheidet sich das Steinkohlenteerbenzin durch einen stärkeren Geruch, durch höheres spez. Gew. (ungefähr 0,88 gegen 0,7), durch grofse Lösungsfähigkeit für Steinkohlenpech und Karbolsäure, welche beide von Petroleumbenzin in der Kälte fast gar nicht gelöst werden, und durch sein Verhalten gegen starke Salpetersäure, welche Steinkohlenbenzin löst und nitriert, Petroleumbenzin dagegen nicht angreift.

2. Die Mittelöle oder Karbolöle, von 170—230° Siedep. und etwa 0,9 spez. Gew., dienen zur Gewinnung der wertvollen Karbolsäure (Phenol) und des Naphtalins. Gewöhnlich krystallisiert Rohnaphtalin beim Erkalten aus; man prefst ab und behandelt das flüssig Bleibende mit verdünnter Natronlauge, welche Phenol und Homologe löst; konzentrierte Natronlauge löst auch Nichtphenole. Aus der alkalischen Lösung fällt man in der Regel mit Schwefelsäure die ölige Rohkarbolsäure aus; oder mit Kohlensäure, welche eine Wiedergewinnung des kohlensauren, bezw. Ätznatrons gestattet. Die Reindarstellung der krystallisierten Karbolsäure geschieht in der Regel in besonderen Fabriken; man destilliert aus schmiedeeisernen oder kupfernen Blasen mit Kolonnenapparaten und Kühlschlangen von Zink, läfst das Destillat in der Kälte krystallisieren und giefst oder schleudert die flüssig bleibenden Kresole ab. Oft läfst man eine Trennung der Homologen vorausgehen durch fraktionierte Fällung der alkalischen Karbolsäurelösung mit unzureichenden Mengen Säure, wodurch zuerst die schwächer sauren Kresole, zuletzt das Phenol gefällt werden. Die Karbolsäure enthält noch kleine Mengen fremder Stoffe beigemengt, welche sich am Licht und an der Luft rot färben; dieselben bleiben beim Krystallisieren gröfstenteils in den Laugen, besser, aber nicht ganz vollständig werden sie entfernt durch Destillation der Karbolsäure mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oder anderen Oxydationsmitteln, aus Kupfer- oder Glasretorten.

Reine Karbolsäure schmilzt bei 42°, etwas Wasser drückt den Schmelzpunkt erheblich herab. — Das flüssig Bleibende, Kresole und Homologe enthaltend, kommt als 100proz. flüssige Karbolsäure in den Handel. Man ermittelt den Gehalt der Rohkarbolsäure durch Schütteln mit 2 Volum 9prozentiger Natronlauge und Messen des ungelöst bleibenden Öles; reine Karbolsäure wird mit Bromwasser als Tribromphenol bestimmt.

Die Karbolsäure (ebenso die Kresole) ist ein starkes Antiseptikum, ein Gift für Bakterien. Wichtig ist dabei ihre Löslichkeit in Wasser und ihre Flüchtigkeit, so dafs sie, als wässrige Lösung (5 %) zerstäubt, in der Wundbehandlung treffliche Dienste leistet, die Wunde mit einer bakterienfreien Atmosphäre umgiebt und zum Desinfizieren von Räumen verwendbar ist. Leider sind ihr unangenehmer Geruch und ihre Giftigkeit Schattenseiten.

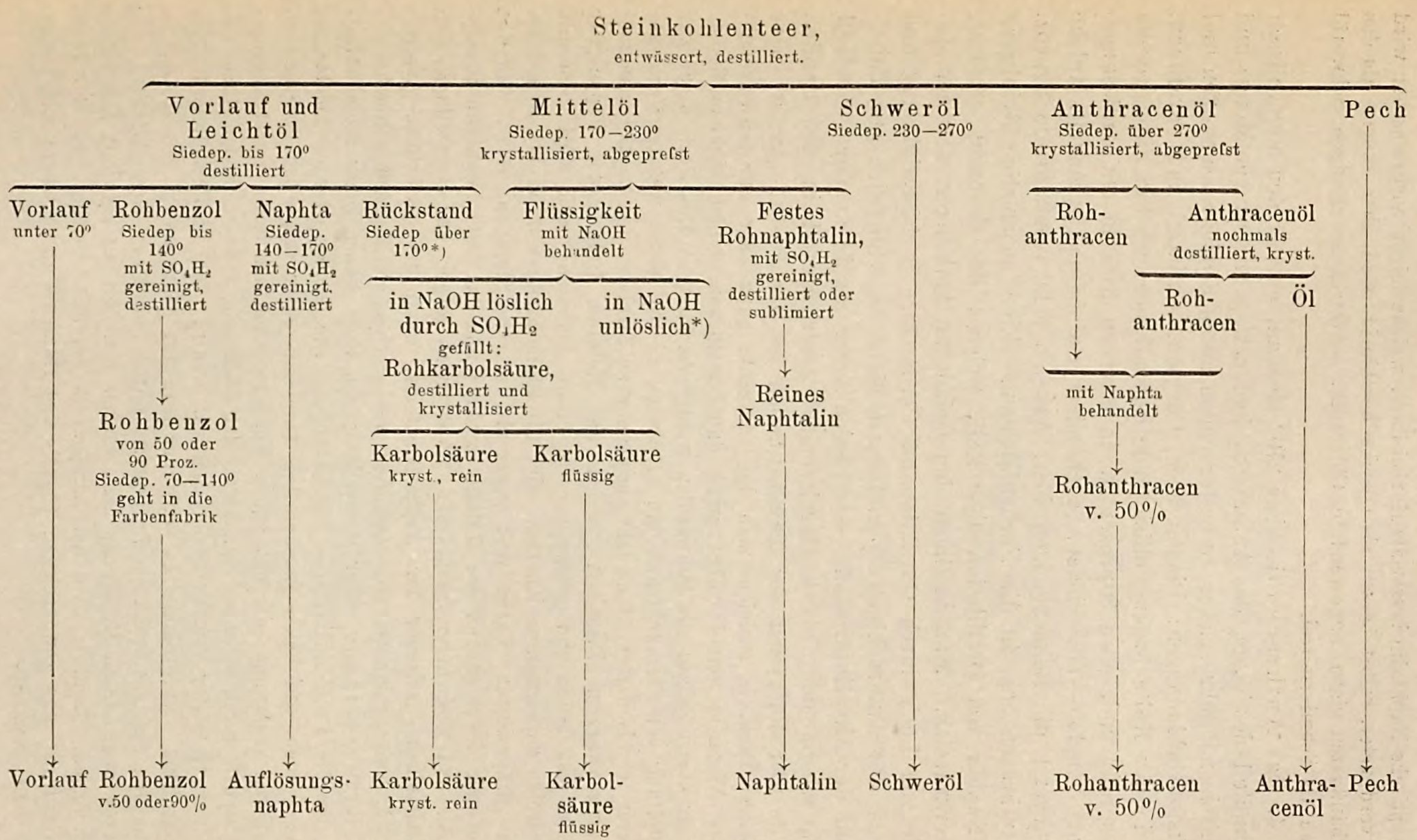
In gröfserem Mafsstabe wird rohe Karbolsäure als Antiseptikum benutzt, gemischt mit Kalk (Karbolkalk), oder mit Chlorkalk, Borax, Torf und anderen Stoffen. Karbolseife dient zum Waschen bei ansteckenden Krankheiten. Zum Konservieren von Nahrungsmitteln kann in vielen Fällen die aus Phenol erzeugte Salicylsäure, welche geruchlos und in kleinen Mengen unschädlich für den Organismus ist, verwendet werden. Dem Quecksilberchlorid stehen die Phenole und Salicylsäure an desinfizierender Kraft nach. Die Karbolsäure dient ferner zur Herstellung von Farbstoffen, namentlich von Pikrinsäure, Trinitrophenol, $C_6H_2(NO_2)_3$-OH, welche auch als Sprengstoff verwendet wird (S. 172).

Sapokarbol, Kreolin und Lysol sind Gemische von Teerölen mit Seife, welche als Antiseptica vor der Karbolsäure manche Vorzüge haben sollen, namentlich weniger stark riechen. Kreolin ist z. B. eine Lösung von Harznatronseife in neutralen Teerölen, fast frei von Phenol, die mit Wasser eine Emulsion bildet; Sapokarbol und Lysol sind Lösungen von Kaliseife in Kresol, mit Wasser klare Lösungen bildend.

Naphtalin. Das abgeprefste Rohnaphtalin (S 283) wird zur Reinigung mit einigen Prozenten konz. Schwefelsäure geschmolzen, und nach Entfernung der verharzten Säure destilliert oder sublimiert. Es kommt chemisch rein in den Handel, in losen Blättchen oder in kompakten Krystallbrocken, von 79° Schmelzp. Es dient namentlich zur Herstellung von Naphtolen, Naphtylaminen und von Phtalsäure für Farbstoffe; seltener zum Karburieren von Leuchtgas oder als Mottenpulver.

3. Die Schweröle, Siedep 230—270°, schwerer als Wasser, sind auch in der Kälte flüssig und enthalten Kresole und Homologe, Naphtole und viel flüssige Paraffine. Sie werden selten weiter zerlegt, vielmehr direkt hauptsächlich zum Imprägnieren von Holz, Pfählen, Eisenbahnschwellen oder Bauholz, welche in feuchter Erde oder unter Wasser gelagert sind, verwendet. Das Holz wird dazu getrocknet, in eisernen Kesseln evakuiert und das Schweröl in die Poren durch starken Druck hineingeprefst.

Zum Imprägnieren eignen sich die höheren Phenole und das ebenfalls stark



*) Zurück zum Mittelöl.

antiseptische Naphtalin besser als Karbolsäure, welche leicht ausgewaschen wird und verdunstet, selbst besser als Quecksilberchlorid, sind aber teurer als das am häufigsten dazu angewendete Chlorzink. — Geringere Mengen Schweröl dienen als Schmiermittel.

4. Das Anthracenöl, über 270° siedend, enthält den wertvollsten Bestandteil des Teers, das Anthracen, leider in sehr geringer Menge und vermischt mit sehr schwer zu entfernenden festen Kohlenwasserstoffen und Stickstoffverbindungen: Phenanthren, Chrysen, Carbazol und Paraffinen. Das in der Kälte auskrystallisierende Rohanthracen wird in Filterpressen ausgeprefst und, etwa 30prozentig, in eisernen Kesseln mit Auflösungsnaphta von 140—170° Siedep. (auch mit Pyridinbasen) behandelt, welche vorwiegend die Beimengungen löst; das nunmehr resultierende 50proz. Rohanthracen geht in die Farbenfabriken. Eine nochmalige Reinigung mit Naphta und Destillation über Kali, welches das Carbazol entfernt, ist verlustreich. Man bestimmt den Gehalt an Anthracen nach der Methode von Luck durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung und Wägen des Anthrachinons. Anthracen dient ausschliefslich zur Fabrikation der Alizarinfarbstoffe. — Flüssige Anthracenöle kommen zum Teil als „Carbolineum", als konservierendes Anstrichmittel in den Handel.

5. Der Rückstand der Teerdestillation ist das Pech, „hartes" oder „weiches" Pech, je nachdem man die Schweröle ganz oder nur teilweise abtreibt. Wenn so weit destilliert wird, dafs der Rückstand nicht mehr ausfliefst, wird er durch Zusatz von Schwerölen wieder verflüssigt. Das Pech dient zur Herstellung von Steinkohlenziegeln (Briketts, S. 15), wozu weiches Pech geeigneter ist als hartes; dann sehr ausgedehnt zu Firnissen und Lacken, namentlich zu schwarzem „Eisenlack", welche auf Metallen, Holz, Leder, Pappe (für Dächer) fest haften und erstere vor Oxydation schützen; dazu wird Pech mit Schwerölen zusammengeschmolzen, oder für dünne Firnisse in Naphta aufgelöst. Diese „präparierten" Lacke sind besser als der rohe Steinkohlenteer, weil das Ammoniak des letzteren die Metalle oxydiert und das feste Naphtalin Rissigwerden und Abspringen verursacht. Pech dient ferner zur Herstellung von Asphaltröhren, seltener für Asphalttrottoirs, wozu der natürliche Asphalt (S. 307) weit geeigneter ist. Zuweilen wird bis auf Pechkoks destilliert.

Rufsbereitung. Zur Herstellung von Rufs dienen roher Steinkohlenteer, Teeröle, Pech, auch Harze und Naturgas. Die Teeröle oder geschmolzenen Harze werden, auf heifse Eisenplatten tropfend, unter möglichst gehemmtem Luftzutritt verbrannt; die mit feinen Kohlenteilchen beladenen Verbrennungsgase ziehen durch mehrere Kammern oder Säcke, in denen sich der Rufs, um so feiner, je weiter vom Verbrennungsherd, absetzt. 500 kg Pech liefern etwa 200 kg Rufs. In Nordamerika verbrennt man das Naturgas (S. 26) in kleinen Flämmchen bei beschränktem Luftzutritt unter gekühlten Kesselblechen; die darunter abgesetzten Rufsklümpchen werden von Zeit zu Zeit mit Maschinen abgenommen. Ähnlich wird der Lampenrufs bereitet, welcher, wie der Rufs aus Naturgas, den gewöhnlichen Teeröl- und Harzrufs an Schwärze und Deckkraft weit übertrifft.

Der Rufs findet wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegen Licht, Luft und chemische Agentien die mannigfachste Verwendung zu Druckerschwärze, Lithographenfarbe (mit eingedicktem Leinöl angerieben); zu Tusche und Wichse.

Ammoniak.

Das bei der trockenen Destillation der Kohlen als Nebenprodukt gewonnene Ammoniak wird gröfstenteils als Pflanzendünger verwendet, wird also dem Pflanzenreich wieder zugeführt. Da die Pflanzen den Stickstoff der Salpetersäure leichter aufnehmen als den des Ammoniaks, so wird als Stickstoffdünger vorwiegend Chilesalpeter benutzt (s. S. 154); während die Ausfuhr an letzterem aus Südamerika 1890 956000 t betrug, wurden in England 134000 t Ammonsulfat erzeugt, wovon 102000 t in Gasanstalten, 2300 t in Kokereien, der Rest in Hochöfen und aus bituminösen Schiefern; in Deutschland etwa 20000 t in den Gas- und Koksanstalten, wozu 31000 t Ammonsulfat, hauptsächlich aus England, eingeführt wurden.

Würde aus sämtlichen Steinkohlen, welche in den Gasanstalten und Kokereien verkohlt werden, das Ammoniak gewonnen, so könnte Deutschland, bei einer Ausbeute von 1 % Ammonsulfat, 140000 t jährlich gewinnen. Der gesamte Stickstoff der jährlich auf der Erde geförderten Steinkohlen (500 Mill. t) entspricht etwa 25 Mill. t Ammonsulfat. Wenn die Lager des Chilesalpeters einst erschöpft sind, wird die Landwirtschaft vorwiegend auf diesen unerschöpflichen Stickstoffreichtum der Steinkohle angewiesen sein.

Der Preis des Ammonsulfats steigt und fällt mit dem des Chilesalpeters; der Stickstoff des ersteren ist meist etwas billiger als der des letzteren. 100 kg Ammonsulfat kosteten 1874: 34 Mk., 1877—82 durchschnittlich 40 Mk., 1892: 22 Mk.

Die Verwendung von Ammoniak zu nicht landwirtschaftlichen Zwecken ist gegenüber dem Verbrauch der Landwirtschaft unerheblich, aber sehr mannigfaltig; es dient in Form von Salzen oder von Ätzammoniak zur Färberei und zum Zeugdruck, zur Wollwäscherei, für Ammoniaksoda, für Kältemaschinen, in chemischen Fabriken und Laboratorien, in Haushaltungen, für medizinische Zwecke etc.

Quellen für Ammoniak.

1. Steinkohle. Die 1—2 % Stickstoff der Steinkohle gehen bei der trockenen Destillation zu sehr verschiedenen Mengen, zu $^1/_5$—$^2/_5$, in Ammoniak über; ein kleinerer Teil bildet organische Stickstoffverbindungen und Cyan, die Hälfte bis $^2/_3$ bleibt in den Koks zurück. Die Ausbeute beträgt im Durchschnitt 1 % Ammonsulfat = $^1/_4$ % NH_3. — Destilliert man Kohle nach Cooper mit einigen Prozenten Kalk, so ist die Ausbeute etwas gröfser; erheblich gröfser wird sie bei Destillation mit Wasserdampf, z. B. bei der Wassergaserzeugung; so will Mond Halbwassergas durch Wasser vom Ammoniak befreien

und dadurch über 3% Ammonsulfat aus Kohle gewinnen. — In den schottischen Steinkohlen-Hochöfen werden beträchtliche Mengen Ammoniak, mit und ohne Teerabscheidung, gewonnen.

In starker Glühhitze zerfällt das Ammoniak z. T. in die Elemente, langsam schon bei 500°, in Glasgefäfsen erst gegen 800°; bei Gegenwart von glühender Kohle entsteht auf Kosten des Ammoniaks etwas Cyanwasserstoff.

2. Bituminöse Schiefer, Braunkohle und Torf geben ebenfalls viel Ammoniak; man gewinnt dasselbe in grofsem Mafsstabe in den schottischen und auch in deutschen Paraffinwerken.

3. Die Rübensäfte, reich an Amiden und anderen Stickstoffverbindungen, entwickeln beim Kochen mit Kalk (Scheidung) viel Ammoniak; die Schlempe giebt beim Kalcinieren Ammoniak und organische Amine. Ihre Gewinnung ist bis jetzt nicht lohnend gewesen; sämtliche Rübenzuckerfabriken könnten bei der Scheidung jährlich 44000 t Ammonsulfat erzeugen.

4. Das beim Schmelzen von Ätznatron mit Salpeter entweichende Ammoniak wird von einigen Fabriken (Aufsig) aufgefangen.

5. Das kohlensaure Ammon der trockenen Destillation der Knochen wird häufig gewonnen; seltener werden stickstoffhaltige Abfälle: Horn, Leder, Wolle, Blut etc. für die Ammoniakgewinnung herangezogen.

6. Die tierischen Exkremente, namentlich der menschliche Harn, enthalten viel Stickstoff, letzterer in Form von Harnstoff, welcher bei der Fäulnis in kohlensaures Ammon übergeht; der Harn von 1 Mill. Menschen giebt 20000 t Ammonsulfat jährlich. Bei der modernen Schwemm-Kanalisation sind die Abwässer zur Ammoniakgewinnung zu verdünnt und werden besser direkt als Dünger durch Berieselung verwertet. Dasselbe gilt von den eiweifshaltigen Abwässern von Schlächtereien, Stärkefabriken u. s. w., welche beim Faulen Ammoniak entwickeln.

7. Manche Vulkane und Borsäurequellen hauchen Ammoniak und Ammoniaksalze aus; man gewinnt dieselben als Nebenprodukt der Borsäureindustrie in Toskana.

8. Der Stickstoff der Atmosphäre läfst sich auf verschiedenen Wegen in Ammoniak überführen, am besten auf folgendem: Stickstoff verbindet sich bei Glühhitze mit Kohlenstoff bei Gegenwart von Basen, am leichtesten von Ätzbaryt, zu Cyan; Cyanbarium giebt mit Wasserdampf bei 300—500° Ammoniak:

$$Ba(CN)_2 + 4\,H_2O = Ba(OH)_2 + 2\,NH_3 + CO.$$

Gegenüber der Kohle haben die übrigen Quellen nur geringe, die Synthesen vor der Hand gar keine praktische Bedeutung.

Das Ammoniakwasser der Gasanstalten und Kokereien enthält als Hauptbestandteil kohlensaures Ammoniak, in kleiner Menge Schwefelammonium und Cyanammonium, welche flüchtig sind; von nicht flüchtigen Salzen: Chlorammonium (die sächsischen Kohlen enthalten viel Chlor), Schwefelcyanammonium, Sulfat, Thiosulfat, Sulfit u. a.; dazu etwas Pyridin und andere organische Basen, Pyrrol, Acetonitril, Phenole, Kohlenwasserstoffe und teerige Stoffe. Der Gesamtgehalt an Ammoniak beträgt meist

2—3%; man prüft roh mit dem Aräometer, 1° Bé entspricht etwa 0,8% NH_3, doch ist diese Bestimmung sehr ungenau (freies Ammoniak erniedrigt das spez. Gew.); besser durch Destillation mit überschüssigem Kalk und Auffangen des Destillats in Normal-Schwefelsäure.

Die Verarbeitung des Ammoniakwassers geschieht nicht mehr durch unmittelbares Neutralisieren mit Salz- oder Schwefelsäure und Eindampfen; man erhält dabei ein unreines, sehr teeriges Salz und braucht viel Brennstoff; vielmehr wird jetzt das Ammoniakwasser destilliert, erst für sich, wodurch die flüchtigen Salze, dann mit Kalk, wodurch das Ammoniak der nicht flüchtigen Salze abgetrieben werden; das Destillat wird in etwa 40grädiger Schwefelsäure aufgefangen.

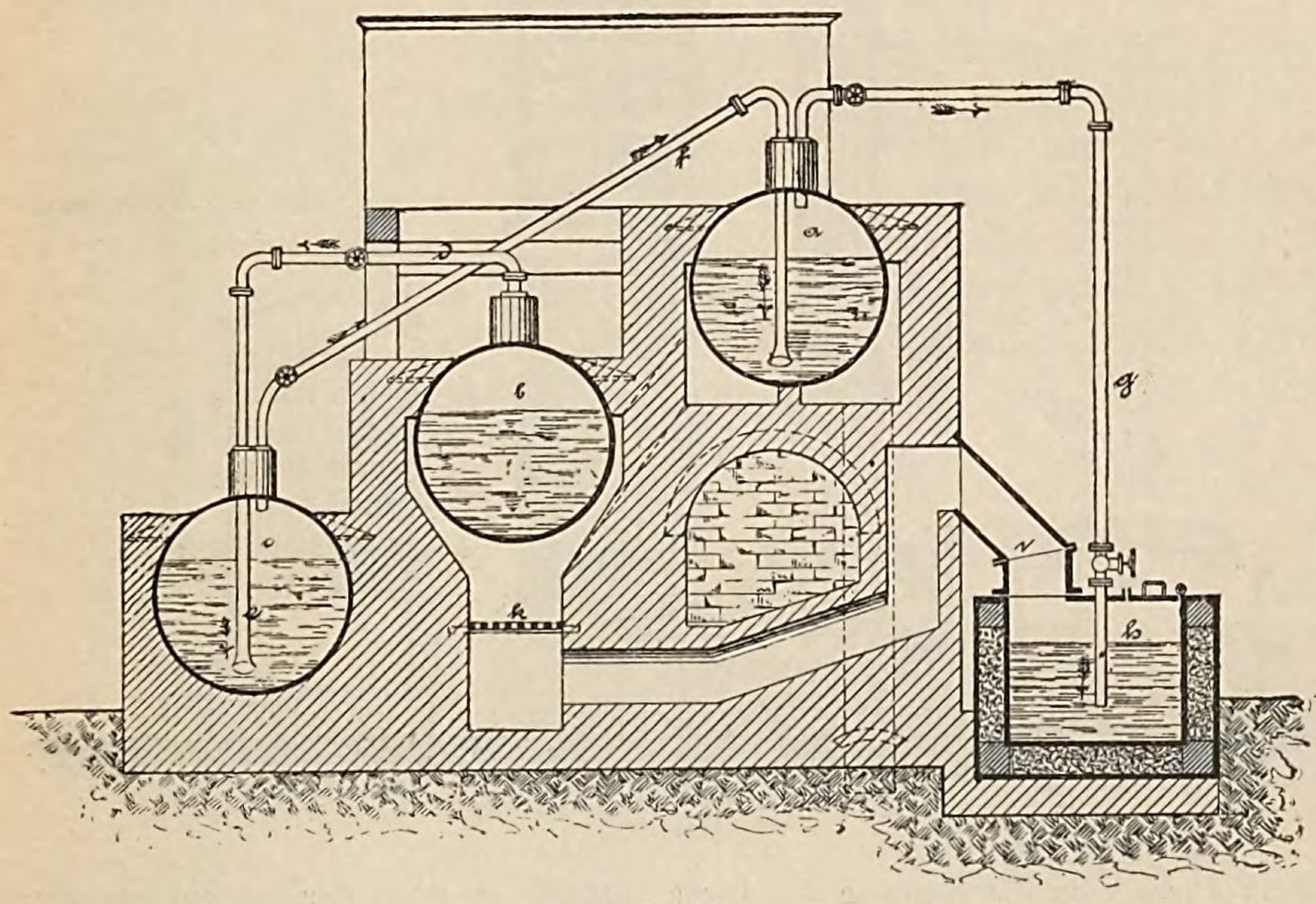


Fig. 99.

Fig. 99 zeigt einen älteren Dreikessel-Apparat von Grüneberg zum Destillieren des Ammoniaks. Das Ammoniakwasser gelangt zuerst nach Kessel a, in welchem es vorgewärmt wird, dann nach b, in welchem durch Erhitzen mittels Rostfeuerung k die flüchtigen Salze durch Kochen ausgetrieben werden; die siedende Lauge fliefst dann nach c, wo Kalkmilch zugepumpt wird. Die aus b entweichenden ammoniakalischen Gase streichen durch c, das Ammoniak mitnehmend, dann durch a, den Inhalt vorwärmend und sich dephlegmierend, d. h. durch Wasserabgabe verstärkend; und treten durch g in den mit Schwefelsäure beschickten Kasten h. Hier wird das Ammoniak gebunden, während die sauren Gase: CO_2, H_2S, CNH etc. durch den Kanal i entweichen, um in der Feuerung verbrannt oder durch Eisenhydroxydkästen aufgefangen zu werden. Nach

einiger Zeit wird der Inhalt von c abgelassen, b nach c, a nach b abgezogen und a mit frischem Ammoniakwasser gefüllt.

Die neueren, sehr verbreiteten Apparate von Grüneberg und von Feldmann ermöglichen einen ununterbrochenen Betrieb, brauchen weniger Brennstoff, aber mehr Kalk. In dem Apparat von Feldmann, Fig. 100 fliefst das Ammoniakwasser durch einen Zuflufsregler a zum Röhrenvorwärmer b,

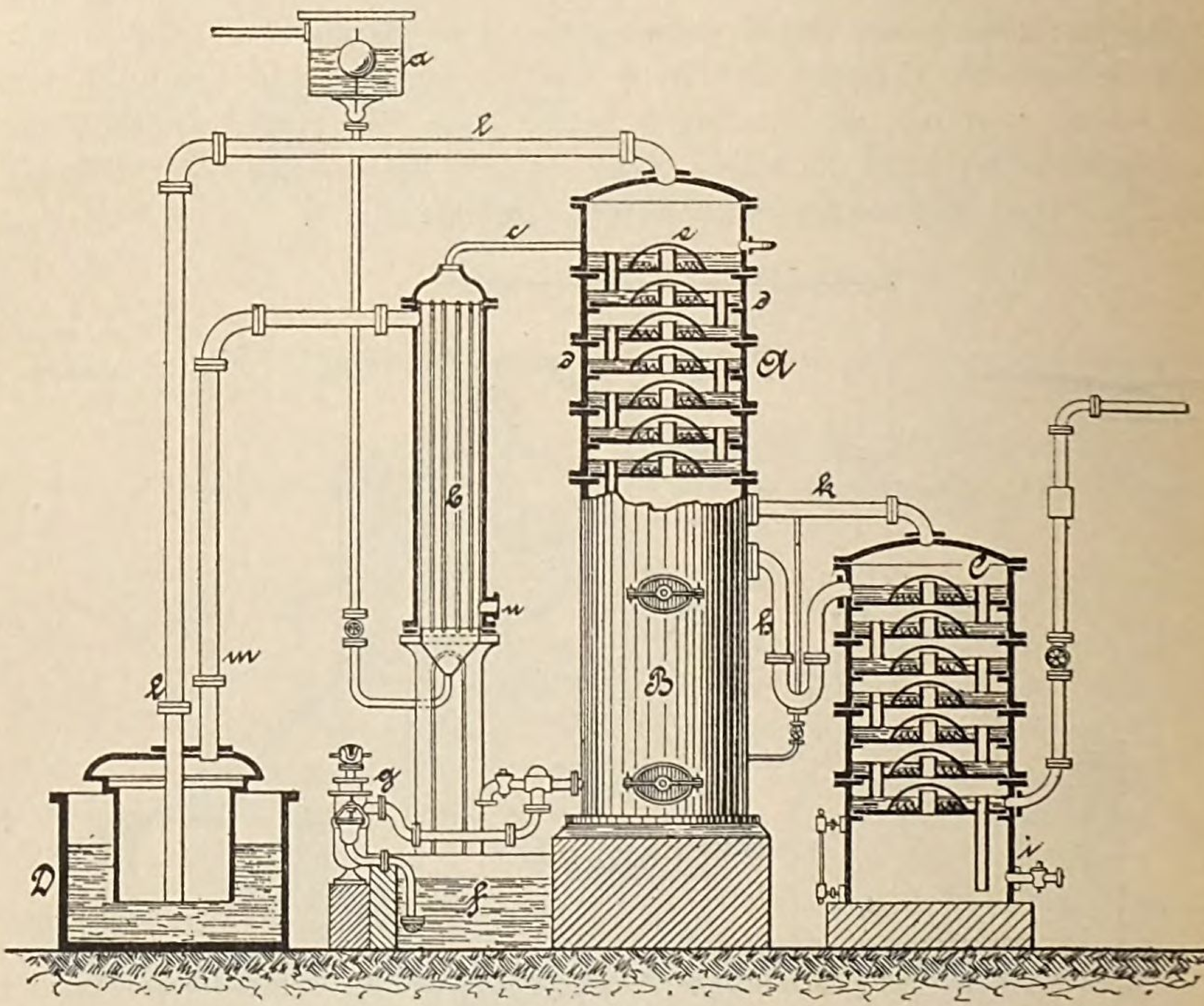


Fig. 100.

dann durch c in die Kolonne A. Diese enthält, nach Art der Spirituskolonnen, Querböden mit Überlaufrohren d, durch welche die Lauge, die Böden in bestimmter Höhe bedeckend, herabfliefst; durch offene Rohrstutzen in der Mitte steigt Wasserdampf, Ammoniakdämpfe mitführend, nach oben und wird durch übergestülpte ausgezackte Glocken gezwungen, die Flüssigkeit zu durchstreichen. Die in Kolonne A von den flüchtigen Ammonsalzen befreite Lauge gelangt nach B, wo durch die Pumpe g aus f ununterbrochen Kalkmilch zugeführt wird; die gemischte Flüssigkeit fliefst durch Siebe durch h oben ab nach Kolonne C, in welcher durch unten eintretenden Dampf das Ammoniak der nicht flüchtigen Salze abgetrieben wird. Die Abwässer fliefsen aus i ab, der dicke Kalkschlamm unten aus B. Die ammoniakalischen Dämpfe gehen aus C durch k nach A und treten dephlegmiert durch l in das Schwefelsäuregefäfs D unter einer Bleiglocke ein; die hier nicht absorbierten sauren Gase entweichen durch m, um in b das Gaswasser noch vorzuwärmen.

In England ist die Coffey-Blase sehr verbreitet, ein Kasten mit aufgesetzten weiten vierkantigen Rektifizierkolonnen, meist aus Holz, mit Blei ausgeschlagen. — Über die in der Ammoniaksodaindustrie üblichen Destillierapparate s. S. 91.

Das Ammonsulfat, $SO_4(NH_4)_2$, scheidet sich in den Schwefelsäurekästen in fester Form aus, ziemlich rein, etwas grau gefärbt; es wird, abgetropft oder geschleudert, oder besser etwas gewaschen in den Handel gebracht und unmittelbar als Dünger verwendet. Ein Gehalt an Rhodanammonium ist den Pflanzen schädlich. Es dient zur Darstellung reiner Ammoniaksalze und des Ätzammoniaks. Reines Sulfat erhält man durch Decken des rohen in Centrifugen oder durch Umkrystallisieren.

Ätzammoniak, Salmiakgeist, wird dargestellt durch Destillation des Sulfats, auch des rohen Gaswassers, mit Kalk, und Auffangen der Dämpfe im Wasser. Die beigemengten empyreumatischen Gase entfernt man durch eingeschaltete eiserne mit Holzkohle gefüllte Cylinder. Die schwächeren Basen (Pyridin, Anilin) werden durch Kalk zuerst in Freiheit gesetzt. Schwefelcalcium entwickelt beim längeren Kochen Schwefelwasserstoff, welcher durch Eisenhydroxyd zurückgehalten werden kann. Den Gehalt des wässerigen Ätzammoniaks zeigt das spez. Gewicht nach der Tabelle von Lunge an (bei 15°):

Spec. Gew. bei 15°	100 g Lösung enthalten gramme NH_3	100 ccm Lösung enthalten gramme NH_3
0,990	2,31	2,29
0,980	4,80	4,70
0,970	7,31	7,09
0,960	9,91	9,51
0,950	12,74	12,10
0,940	15,63	14,69
0,930	18,64	17,34
0,920	21,75	20,01
0,910	24,99	22,74
0,900	28,33	25,50
0,890	31,75	28,26
0,882	34,95	30,83

Flüssiges wasserfreies Ammoniak kommt in schmiedeeisernen Cylindern zu 8—30 kg Inhalt in den Handel und dient namentlich zum Füllen der Lindeschen Eismaschinen.

Chlorammonium, NH_4Cl, wird dargestellt a) durch Neutralisieren des rohen Gaswassers mit Salzsäure; b) besser und gewöhnlich durch Neutralisation von wässrigem Ätzammoniak mit Salzsäure und Eindampfen; durch unmittelbares Einleiten der Ammoniakdämpfe in wässrige Salzsäure werden die Metalle, selbst Blei stark angegriffen; c) aus Ammonsulfat

durch Eindampfen mit Kochsalz, wobei zuerst Natriumsulfat auskrystallisiert. d) Früher gewann man viel Salmiak durch Verbrennen und Sublimieren von Kamelmist in Ägypten.

Der durch Teere verunreinigte Rohsalmiak wird vorsichtig geröstet und umkrystallisiert oder aus gufseisernen Kesseln mit Deckel, oder aus Thon- oder Glasgefäfsen sublimiert.

Ammonkarbonat kommt niemals als neutrales Karbonat $CO_3(NH_4)_2$ in den Handel, sondern als saures Salz, $CO_3(NH_4)H$, mit 21,5 % NH_3, oder meist als Gemisch von diesem mit karbaminsaurem Ammon, NH_2 - CO - O(NH_4), mit 25—30 % NH_3. Man stellte das Salz früher viel dar durch Destillation von Knochen, von Hornabfällen („Hirschhornsalz") und anderen tierischen Stoffen; jetzt in der Regel durch Sublimation von Sulfat mit kohlensaurem Kalk oder durch Zusammenbringen der destillierenden Ammoniakdämpfe mit Kohlensäure. Die verdichteten Dämpfe werden in Bleikammern aufgefangen und durch sehr langsames Sublimieren aus Eisenschalen mit grofsen Bleihüten gereinigt. Das Salz ist sehr flüchtig, riecht stark und dissociiert sich bei der Verflüchtigung; die Bestandteile vereinigen sich beim Erkalten zu obigen Produkten von wechselnder Zusammensetzung. Es findet vorwiegend Anwendung als Backpulver und in chemischen Laboratorien.

Rhodanammonium, CNS(NH_4). Dies neuerdings in der Zeugdruckerei viel verwendete Salz wird aus den wässrigen Auszügen der „Reinigungsmasse" hergestellt, welche oft 6—8 % davon enthält (s. folg. S.). Man gewinnt es durch Eindampfen zur Krystallisation, am besten im Vakuum, da es etwas flüchtig ist. Die fremden Salze krystallisieren vor dem sehr leicht löslichen Rhodanammonium aus. Aus ärmerer Lösung fällt man Rhodan mit Kupfervitriol und Schwefliger Säure als weifses unlösliches Kupferrhodanür, und setzt dieses mit Ätzbaryt oder besser mit Schwefelbarium zu Rhodanbarium um; Rhodankalium gewinnt man aus dem Ammonsalz mittels Kalilauge.

Gasreinigungsmasse. Cyanverbindungen.

Die verbrauchte trockene Reinigungsmasse der Gasanstalten (S. 267), welche neben Eisenhydroxyd 40—50 % freien Schwefel, einen grofsen Teil des Cyans des Leuchtgases in Form von Eisencyaniden (Berlinerblau) und von Rhodanammonium, ferner Schwefelammonium, Ammonsulfat und -karbonat enthält, wird jetzt in vielen chemischen Fabriken verarbeitet und ist ein wertvoller Rohstoff für Cyan- und Rhodanverbindungen geworden. Die Cyanverbindungen finden Verwendung als gelbes Blutlaugensalz (Ferrocyankalium), als Berlinerblau und als Cyankalium. Die ältere, früher sehr ausgedehnte Gewinnung von Blutlaugensalz aus tierischen Abfällen ist durch die Reinigungsmasse, wenigstens in

Deutschland, fast ganz verdrängt worden. Die Reinigungsmasse wird ausschliefslich nach dem Gehalt an Cyan bezahlt. Tritt das Leuchtgas ammoniakfrei in die Reinigungsmasse ein, so bildet das Cyan mit dem Fe_2S_3 (Fe_2O_3 absorbiert das Cyan nicht) fast nur Berlinerblau, ist es aber ammoniakhaltig, so entsteht mehr und mehr Rhodanammonium. Beim Lagern der Reinigungsmasse bei hoher Temperatur findet Zersetzung des Rhodans unter Wärmeentwickelung und Entweichen von Schwefelsäureanhydrid statt.

Verarbeitung der Gasreinigungsmasse (Kunheims Patent). Man laugt zunächst die löslichen Ammonsalze systematisch mit warmem Wasser (nicht siedendem) aus, und gewinnt aus dieser Lösung die einzelnen Salze, namentlich Rhodanammonium, durch Krystallisation. Der Rückstand wird etwas abgetrocknet, mit Ätzkalk gemengt und in geschlossenen Kästen mit Dampf erhitzt; dadurch werden die Eisencyanide unter Abscheidung von Eisenhydroxyd in lösliches Ferrocyancalcium übergeführt und etwas Ammoniak entwickelt (zum Teil durch Zersetzung des Cyans gebildet), welches aufgefangen wird. Nun wird Ferrocyancalcium, $Fe(CN)_6Ca_2 = Fe(CN)_2 + 2\,Ca(CN)_2$, mit Wasser ausgelaugt und der Rückstand in Schwefelsäurefabriken, in Plattenöfen, ähnlich den Malétraöfen (S. 49) abgeröstet, und die Schweflige Säure in Bleikammern geleitet. Die konzentrierte Lösung des Ferrocyancalciums scheidet auf Zusatz von Chlorkalium bei Siedehitze das fast unlösliche Ferrocyankaliumcalcium, $Fe(CN)_6K_2Ca$, aus; dieses giebt, mit Kaliumkarbonat erhitzt, kohlensauren Kalk und Ferrocyankalium, welches aus der filtrierten Lösung rein auskrystallisiert. Verdünntere Lösungen von Ferrocyankalium, Mutterlaugen, werden am besten im Vakuum, z. B. im Robertschen Verdampfapparat (s. Zucker) eingedampft, zur Verhütung einer Zersetzung. Ferrocyankalium krystallisiert, unrein, namentlich bei Gegenwart von Kaliumsulfat, in Nädelchen, durch Umkrystallisieren ist es leicht zu reinigen; rein bildet es grofse citrongelbe, zu Drusen vereinigte monokline Prismen, $Fe(CN)_6K_4 + 3\,H_2O$, die in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwerer löslich sind. — Kleinere Mengen Ferrocyankalium werden als Nebenprodukt bei der Pottaschegewinnung isoliert (s. S. 120).

Das alte Verfahren der Blutlaugensalzfabrikation, nach welchem noch Fabriken in England (wo die Gasanstalten wenig mit Eisenoxyd reinigen und deshalb kein Cyan gewinnen) und in Öster.-Ungarn (3) arbeiten, ist kurz folgendes: Man trägt stickstoffhaltige tierische Abfälle: Blut, Leder, Horn, Haare, Wolle portionsweis in dickwandige kleine gufseiserne auf starke Rotglut erhitzte Töpfe ein, worin sich schmelzendes kohlensaures Kali nebst Eisenspänen befindet; es entsteht aus Kohle, Stickstoff und Kali Cyankalium, welches in der Schmelze beständig ist, sich aber beim Auslaugen mit dem, aus dem Eisen und dem Schwefel der Tierstoffe und der Pottasche entstandenen, Schwefeleisen leicht in Ferrocyankalium und Schwefelkalium umsetzt:

$$6\,KCN + FeS = Fe(CN)_6K_4 + K_2S.$$

Beim Eindampfen krystallisiert Blutlaugensalz aus. Die letzten, an Pottasche reichen Mutterlaugen werden zum Schmelzen öfter wieder benutzt; der wertvolle Auslaugerückstand, „Schwärze“ oder „Satzpulver“, reich an Kohle und Salzen, ist ein unvergleichliches Entfärbungsmittel für Paraffin, Vaselin und Öle (s. S. 305). Viel Stickstoff geht durch Verbrennen der organischen Stoffe verloren; die eisernen Töpfe werden sehr angegriffen.

Ferrocyankalium wird u. a. auf Cyankalium verarbeitet, welches jetzt eine sehr ausgedehnte Anwendung in der Galvanoplastik findet; Silber wird z. B. auf dem zu versilbernden Gegenstand am besten aus einer Lösung von Cyansilber-Cyankalium niedergeschlagen. Man erhält reines Cyankalium durch Schmelzen von Ferrocyankalium in eisernen Tiegeln bei Luftabschlufs, das Eisencyanür wird zersetzt, während Cyankalium geschmolzen obenauf schwimmt:

$$Fe(CN)_6K_4 = FeC_2 + 2\,N + 4\,KCN.$$

Die Schmelze wird mit verdünntem Alkohol ausgezogen, und das gelöste Salz nach Abdestillieren des Alkohols geschmolzen. Cyankalium ist eins der stärksten Gifte, während Ferrocyankalium und überhaupt die beständigen Eisendoppelcyanide nicht giftig sind. Ferrocyankalium, fest oder in Lösung mit Chlor behandelt, geht in Ferricyankalium, rotes Blutlaugensalz, über, $Fe(CN)_6K_3 = Fe(CN)_3 + 3\,KCN$, welches in granatroten Prismen krystallisiert. Dies dient u. a. zur Herstellung von Lichtpausen, z. B. von technischen Zeichnungen: Papier wird mit Lösungen von Ferricyankalium und Eisenchlorid getränkt und, mit der auf durchscheinendem Papier befindlichen Zeichnung bedeckt, im Kopierrahmen dem Licht ausgesetzt. Das Eisenchlorid wird bei Gegenwart von organischen Stoffen zu Eisenchlorür reduziert und erzeugt mit Ferricyankalium Blau, während die nicht belichtete Zeichnung weifs bleibt. Nach der Belichtung wird ausgewaschen.

Das meiste Ferrocyankalium wird in Berlinerblau umgewandelt, den schönen licht- und säureechten, aber gegen Basen unbeständigen blauen Farbstoff, der, zu Anfang des vorigen Jahrhunderts aufgefunden, bis Mitte dieses Jahrhunderts von gröfster Bedeutung für Färberei und Zeugdruck war, dann vom Ultramarin und von den Anilinfarbstoffen zum Teil verdrängt worden ist. Berlinerblau läfst sich durch doppelte Zersetzung leicht auf der Faser selbst erzeugen; ebenso durch Dämpfen von Ferrocyanwasserstoffsäure (Dampfblau). Es dient auch als Malerfarbe und für Tapetendruck.

Berlinerblau ist Eisencyanürcyanid, das Eisenoxydsalz des Ferrocyans $(Fe(CN)_6)_3Fe_4 = 3\,Fe(CN)_2 + 4\,Fe(CN)_3$, enthält aber immer Ferrocyankalium, welches sich nicht vollständig auswaschen läfst. Man gewinnt es durch Fällung von Eisenoxydlösung mit gelbem Blutlaugensalz, oder mit der rohen Ferrocyancalciumlauge (s. S. 293); ein noch schöneres Blau entsteht durch Vermischen von Ferrocyankalium mit Eisenoxydulsalzlösung und Oxydieren des zuerst gebildeten weifsen Niederschlages mittels Salpetersäure oder Chlor, Brom (basisches Berlinerblau).

Ein etwas anders zusammengesetztes Blau, gewöhnlich Turnbulls Blau genannt, erhält man durch Zersetzung von Ferricyankalium mit Eisenoxydulsalzlösung. Beide Blau sind in Wasser und verdünnten Säuren ganz unlöslich; Alkalien, selbst Seifenlösung, regenerieren daraus lösliche Ferrocyanide.

Die reinsten Sorten von tief blauer Farbe gehen unter dem Namen „Pariserblau"; billigere oder hellere Marken werden mit Schwerspath, Kreide, Kaolin oder Thonerde (Alaun vor der Fällung zugesetzt) vermischt (Mineralblau). „Lösliches Berlinerblau" ist ein durch vorsichtiges Eintröpfeln von Eisenoxydsalz zu überschüssigem Ferrocyankalium gefälltes Ferrocyaneisenkalium ($Fe(CN)_6FeK$, welches in Salzlösungen unlöslich, in reinem Wasser aber löslich ist. Gewöhnliches Blau löst sich in Oxalsäure zu einer tief blauen Flüssigkeit.

Erdöl.

Litt.: Höfer, die Petroleumindustrie Nordamerikas, 1877. Höfer, Erdöl, 1888. Veith, das Erdöl, 1892. Engler, Erdöl von Baku, in Dinglers Journal, 1886. Schädler, Technologie der Mineralöle, 1887.

Das Erdöl oder Petroleum, welches sich an vielen Orten im Innern der Erde fertig gebildet vorfindet, oft in enormen Massen angehäuft, ist neben dem Steinkohlengas und dem elektrischen Licht das wichtigste Beleuchtungsmittel der Gegenwart.

Vorkommen. In den Vereinigten Staaten, in Pennsylvanien, New-York, Ohio, Kalifornien; Kanada; am reichlichsten in der Nähe des Erie-Sees (Oil city bei Titusville) in losem Sandstein des Devons und Silurs. Das an einigen Stellen zu Tage tretende Öl wurde schon vor Jahrhunderten aus Schächten gewonnen, doch datiert seine Bedeutung für den Welthandel erst seit Ende der 50er Jahre dieses Jahrhunderts. — Das schon im Altertume bekannte Erdöl von Baku auf der Halbinsel Apscheron am kaspischen Meere wird seit 1872 in grofsem Umfange ausgebeutet. Dort findet es sich auf einer kaum 6 □ km grofsen Fläche in Tertiärschichten in nicht minder gewaltigen Massen. — In Rufsland ist Erdöl noch gefunden am Westende des Kaukasus, an der Mündung des Kuban, in Turkmenien und im Gouvernement Kielce in Polen. — Bedeutende Fundorte besitzen Galizien und Rumänien; Slavonien, Griechenland, Türkei, Burma (Rangoon, uralt); Deutschland bei Pechelbronn im Elsafs, Wietze & Oelheim bei Peine, Tegernsee u. a.

Das Erdöl in Pennsylvanien und Baku wird aus Bohrlöchern gewonnen, welche trocken oder rascher mit Wasserspülung niedergetrieben werden; in losem Gebirge werden dieselben mit teleskopartig in einandergeschobenen Eisenrohren ausgekleidet. Aus den Bohrlöchern wird das

Öl in der Regel heraufgepumpt; zuweilen schiefsen mächtige Öl-Fontänen empor, welche tage- und wochenlang andauern; selten in so gewaltigen Massen, dafs das Fassen derselben nicht gelingt und das Öl verloren geht, die Umgebung durch den gleichzeitig ausgeworfenen Sand verheerend. So gab eine Springquelle Pennsylvaniens anfangs täglich 900 t Öl, eine solche bei Baku sogar 8000 t, d. h. in 1 Sek. über 100 l, und 1891 noch eine in 270 m Tiefe über 3000 t. Komprimierte Gase (Naturgas, s. S. 26), mit dem Erdöl und Wasser in Hohlräumen eingeschlossen, pressen das Öl in den Bohrlöchern nach oben. Nach mehreren Jahren, auch schon früher, ist ein Bohrloch erschöpft, neue treten an die Stelle, deren Tiefe zunimmt und bereits bis 600 m gestiegen ist. Eine Abnahme der amerikanischen und russischen Ölvorräte ist aber bis jetzt nicht bemerkbar.

Entstehung. Das Erdöl ist sehr wahrscheinlich organischen Ursprungs und kann aus dem Pflanzen- oder aus dem Tierreich stammen. Gegen die nächst liegende Annahme, dafs es das Destillationsprodukt der Pflanzen der Steinkohlenformation sei, aus diesen ähnlich entstanden, wie unser Holz- und Steinkohlenteer, nur in längeren Zeiträumen und bei niederen Temperaturen, sprechen folgende Thatsachen: 1. die Erdöle enthalten fast nur Kohlenwasserstoffe, während künstliche Teere, insonderheit Holzteer, sehr reich an sauerstoffhaltigen Körpern sind; 2. die Erdöle Nordamerikas finden sich im Devon (und Silur), also in Schichten, welche älter sind als die Steinkohlenformation, häufig eingeschlossen von undurchlässigen Schichten, so dafs sie aus jüngeren Erdschichten nicht wohl hineingelangt sein können; 3. überhaupt ist ein genetischer Zusammenhang zwischen Kohlen- und Erdöllagern nicht nachgewiesen. Dagegen findet sich Erdöl in den „primären Imprägnationschichten“ meist in Begleitung von Tierresten; so das Bakuöl im porösen Sandstein des Muschelkalks, das pennsylvanische Öl in den an Pflanzen armen, an Tierresten reichen Schichten des Devons; nicht selten sind Korallenstöcke und grofse Orthoceratiten-Gehäuse mit Erdöl gefüllt gefunden worden. Erdöl ist danach offenbar ein Umwandlungsprodukt der Tiersubstanz. Auch der Bitumengehalt mancher Schiefer stammt ohne Zweifel aus den ihn begleitenden Fischen und anderen Seetieren. Man kann sich vorstellen, dafs bei der Verwesung der mit Schlammmassen bedeckten Meerestiere zunächst die leicht zersetzliche Fleischsubstanz zerstört und fortgeführt ist, dafs dann aus den beständigeren Fetten durch Druck bei niedriger Temperatur allmählich das sehr stickstoffarme Erdöl entstanden ist.

Engler hat diese Annahme sehr wahrscheinlich gemacht durch künstliche Umwandlung von Tierfetten (Glyceriden) in Erdöl durch Destillation unter Druck. Fischthran gab, bei 4—10 Atm. destilliert, unter Abgabe von Gasen ein dünnflüssiges Destillat, welches wesentlich aus denselben Paraffin-Kohlenwasserstoffen wie das amerikanische Erdöl bestand,

und nur wenig Kohle blieb zurück. Bei der Vermoderung der vorweltlichen Pflanzen, bei der Bildung der fossilen Kohle, sind vielleicht nennenswerte Mengen flüssiger Umwandlungsprodukte gar nicht entstanden; das sauerstoffreiche Holz kann sich so zersetzen, dafs aller Wasserstoff mit Sauerstoff verbunden als Wasser fortgeht, während die sauerstoffarmen Tierfette, selbst wenn aller Sauerstoff in Wasser umgewandelt würde, noch genug Wasserstoff behalten, um mit dem Kohlenstoff Kohlenwasserstoffe zu bilden.

Die Annahme Berthelots, Byassons, Mendelejws u. A., das Erdöl sei unorganischen Ursprungs und bilde sich fortwährend neu, z. B. durch Einwirkung von Wasser auf glühendes Kohlenstoffeisen im Innern der Erde, ist unwahrscheinlich geworden; auch ist das Vorkommen des Erdöls nicht an Erdspalten, wo eine solche Einwirkung stattfinden müfste, gebunden.

Das Erdöl steigt aus den primären Imprägnationsschichten nach oben, vom Wasser durch Spalten und Klüfte gehoben und durch poröse Sandschichten kapillar angesaugt. In der Regel findet man „kein Öl ohne Sand." Wenn die ölführenden Bohrlöcher in der Richtung von „Öllinien" zu liegen pflegen, d. h. Linien, welche mit der Streichungsrichtung unterirdischer Sättel zusammenfallen, so kann das dadurch erklärt werden, dafs diese Sättel reich von Spalten und Hohlräumen durchsetzt sind.

Statistisches. Die Gesamterzeugung an rohem Erdöl betrug

	1878 (Höfer)		1889 (Engler)	
Vereinigte Staaten	15 400 000	Barrels[1])	27 350 000	Barrels
Canada	312 000	„	250 000	„
Baku	2 274 000	„	20 900 000	„
Übriges Rufsland	30 000	„	150 000	„
Österreich-Ungarn (Galizien)	188 000	„	600 000	„
Rumänien	200 000	„	530 000	„
Deutschland	6 000	„	51 000	„
Gesamte Erde	18 800 000	„	50 000 000	„

Die Erzeugung hat sich seit 1878 fast verdreifacht, namentlich durch den gewaltigen Aufschwung der Baku-Industrie. Diese Bakuindustrie hat die Konkurrenz mit dem amerikanischen Öl siegreich begonnen durch Einführung einer billigeren Transportweise. An Stelle des amerikanischen Fasses führten Gebr. Nobel, welche die Hauptwerke in Baku besitzen, Cisternen-(Tank-)dampfer und -wagen ein, in denen das Öl zunächst über das kaspische Meer, die Wolga hinauf bis Zarizyn, und von da mit der Eisenbahn in das Innere von Rufsland bis an die Ostseeküste gelangt. In 42 russischen Städten sind grofse eiserne Behälter erbaut, zur Aufnahme von Vorräten für den Winter. Ostseedampfer führen das Öl weiter bis nach Lübeck. Durch die 1883 eröffnete transkaukasische Eisenbahn gelangt das Baku-Öl an die Küste des Schwarzen Meeres nach Batum,

[1]) 1 Barrel oder Fafs = 42 Gallonen = 159 Liter.

von wo es ebenfalls mit Cisternendampfern nach den Mittelmeerländern, auch nach England und Hamburg geht. Die Gesellschaft Nobel allein besitzt für 9 Mill. Rubel Schiffe und Eisenbahnwagen. $^3/_4$ der Bakuöle bleiben in Rufsland. Nach China, Japan und Ostindien geht das Öl in Kisten.

Inzwischen hat aber auch Amerika die Cisternendampfer angenommen, und seit 1889 ist fast kein Petroleumfafs mehr in Bremen angekommen; dadurch ist dem weiteren Vordringen des russischen Erdöles in Westeuropa einstweilen ein Ziel gesetzt. Leider befindet sich der Handel mit dem Bakuöl fast ganz in Händen Rotschilds, und die Standart-Oil-Kompany beherrscht den Ölhandel Amerikas, so dafs durch Vereinigung beider Häuser der Petroleumhandel der Erde fast monopolisiert werden würde.

Deutschland führte 1891 747000 t Erdöl ein, einschliefslich Schmieröle, zumeist gereinigtes Brennpetroleum, im Werte von 77 Mill. Mk ; davon stammten etwa 7 % aus Rufsland. Der Verbrauch Deutschlands an Brennpetroleum betrug 1890 11,4 l auf den Kopf der Bevölkerung, vor 10 Jahren kaum die Hälfte. 100 kg kosten ohne Fafs unversteuert 1892 in Bremen 12 Mk.; dazu 6 Mk. Zoll; im Detailhandel kostet 1 kg 25 Pf. Der Wert des Rohöls an den verschiedenen Fundorten ist ein sehr verschiedener. Das galizische Rohöl hat an Ort und Stelle den 10- bis 20fachen Wert der Rohnaphta in Baku; Ende 1892 kosteten 100 kg Rohnaphta in Baku 20—75 Pf., 100 kg Kreosin 1—2 Mk; 1886 kosteten 100 kg Kreosin in Baku 2,59 Mk., welcher Preis durch den Transport in Zarizyn auf 5,2 Mk., in Petersburg auf 9,36 Mk. und in Stettin auf 10,30 Mk. gestiegen war.

Eigenschaften. Das rohe Erdöl ist eine dünne oder dicke, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von 0,78 bis 0,94 und noch höherem spez. Gewicht, weinhell bis pechschwarz, von rein ätherischem bis widrig lauchartigem Geruch. Beim Stehen an der Luft nimmt es langsam Sauerstoff auf und wird dicker. Zu den leichtesten Ölen gehören die von Pennsylvanien, auch galizische; schwerere Öle sind die von Baku, Kuban, Ölheim; butterartige Konsistenz besitzt das Rangoon-Öl. Oft sind die Öle aus nahen Bohrlöchern sehr verschieden. Sämtliche Erdöle enthalten fast nur Kohlenwasserstoffe, selten mehr als 2—3 % Sauerstoff, der in Form von Petrolsäuren (Naphtencarbonsäuren und Fettsäuren) und Phenolen darin enthalten ist, wenig Schwefel und Spuren Stickstoff. Die Kohlenwasserstoffe sind Paraffine, Olefine, Naphtene und aromatische; in allen Erdölen finden sich dieselben, aber in sehr ungleichen Mengen. Das pennsylvanische Erdöl enthält vorwiegend Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, C_nH_{2n+2}, Paraffine, vom Methan an bis zu den höchsten Homologen; das kaukasische vorwiegend die noch wenig bekannten Naphtene, C_nH_{2n}, welche mit den Kohlenwasserstoffen der Äthylenreihe, den Olefinen, gleiche Zusammensetzung haben, aber nicht mit ihnen identisch, vielmehr Additionsprodukte der aromatischen Reihe sind; mehrere derselben sind von Markownikow u. A. isoliert, z. B. Heptanaphten, C_7H_{14} (Siedep. 100—101°, spez. Gew. 0,7778 bei 0°), bis

Pentadekanaphten, $C_{15}H_{30}$ (Siedep. 247°, spez. Gew. 0,8294 bis 17°; Oktonaphten z. B. ist Hexahydroxylol, $C_8H_{10}(CH_3)_2$. Die Naphtene werden von konz. Schwefelsäure [1]) und Salpetersäure nicht angegriffen und verbinden sich nicht, wie die Olefine, mit Brom. Die festen Bestandteile mancher Erdöle, z. B. des amerikanischen, sind im wesentlichen identisch mit den Kohlenwasserstoffen des Erdwachses (w. s.).

Die Erdöle beginnen zum Teil schon bei gelindem Erwärmen zu sieden, zum Teil erst bei höherer Temperatur; einige z. B. das pennsylvanische, enthalten viel niedrig siedende Bestandteile und liefern viel gutes Brennöl, von 150—300° Siedep.: andere, wie das kaukasische, und noch mehr das Elsässer und Ölheimer, enthalten wenig niedrig siedende Öle, auch wenig Brennöl, aber viel hochsiedende dickflüssige, als Schmieröle brauchbare Gemengteile:

Öl von	Spez. Gew.	Benzin, Siedep. unter 150°	Brennöl, Siedep. 150—300°	Rückstand
Pennsylvanien .	0,800—0,820	10—20 %	60—75 %	5—10 %
Galizien . . .	0,780—0,900	3—6 „	55—65 „	30—40 „
Baku	0,850—0,880	5—7 „	27—33 „	55—65 „
Rumänien . . .	0,850	4 „	60—70 „	25—35 „
Elsafs	0,912	— „	35—40 „	55—60 „

Verarbeitung. Das rohe Erdöl ist zum Brennen nicht geeignet, es müssen die leicht siedenden feuergefährlichen Benzine und die schweren, im Docht zu langsam aufsteigenden Gemengteile durch Destillation, sowie die verunreinigenden Schwefel- und andere Verbindungen durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure entfernt werden. Der Siedepunkt eines guten Brennöls liegt zwischen 150—300° C.

In Pennsylvanien wird das Rohöl zum Teil an Ort und Stelle raffiniert, meist aber in eisernen Rohrleitungen von 5—8 cm Weite, bis 500 km lang, durch Pumpstationen unterbrochen, den grofsen Städten des Ostens zugeführt zur Raffination. Das Baku-Rohöl, Naphta genannt, wird in der „schwarzen Stadt", einer Vorstadt Bakus, verarbeitet, in 147 Raffinerien, wovon 27 gröfsere (Nobel). Man destilliert aus grofsen Kesseln von Eisenblech, liegenden Kesseln oder in „Waggonkesseln", welche durch mehrere Feuerungen von unten oder durch innen liegende Feuerrohre geheizt werden, von 200 cbm und mehr Inhalt, periodisch Benzin und Brennöl bis 300° ab; die „Rückstände" werden abgelassen, um in kleineren Blasen weiter destilliert zu werden. Oder man arbeitet nach Nobel in ununterbrochenem Betriebe mit 18 kombinierten Walzenkesseln von je 200 DCtr Inhalt; in den ersten Kessel tritt Rohöl ein, um in den ersten vier Kesseln (Temp. bis 150°) das Benzin, in den folgenden 14 (Temp. bis 300°) das Brennpetroleum abzugeben; aus dem 18. Kessel fliefsen die Rückstände ununterbrochen ab. In den letzten Kesseln wird die Destillation durch eingeleiteten, frei ausströmenden Wasserdampf befördert. Die Heizung der Erdöl-

[1]) Durch lange Einwirkung von Schwefelsäure und Einblasen von Luft entstehen Fettsäuren aus den Naphtenen.

und der Dampfkessel geschieht in Baku ausschliefslich mit Erdölrückständen. Man destilliert mit Thermometer oder bequemer nach dem spez. Gewicht.

Das pennsylvanische Rohöl von 0,80—0,82 spez. Gew. giebt

a) Benzine spez. Gew. von 0,64—0,73 steigend,

b) Brennöl spez. Gew. von 0,73—0,865 steigend.

Das Brennöl, im engeren Sinne Petroleum genannt, wird in grofsen eisernen, unten konisch zulaufenden oben offenen Cisternen mit etwa 2 % 60 grädiger Schwefelsäure mittels eingeblasener Luft kalt durchgemischt, die teerige Säure wird nach dem Absitzen unten abgelassen, und das Öl mit Wasser, verdünnter Natronlage und wieder mit Wasser sorgfältig gewaschen. Zuweilen bleicht man durch Sonnenbleiche ganz farblos. Das Produkt, welches eher eine Spur Alkali als Säure enthalten darf, ist das gewöhnliche Handelsprodukt, wie es von Amerika kommt, von 0,790—0,805 spez. Gew. farblos oder schwach gelblich, mit schwach bläulicher Fluorescenz, 85—86 % C und 13,5—14 % H enthaltend. Selten wird es einer nochmaligen Reinigung mit SO_4H_2 und einer zweiten Destillation unterworfen, wodurch die Feuergefährlichkeit weiter vermindert und die Leuchtkraft, namentlich in Lampen mit stärkerer Luftzufuhr, erhöht wird; solches „Sicherheitsöl“ bringt die Firma Korff in Bremen als „Kaiseröl“ (Astralöl) in den Handel, spez. Gew. 0,786.

Das Baku-Rohöl von 0,85—0,90 spez. Gew. giebt etwa 5 % Benzine, 30 % Brennöl I, und event. aus den Rückständen weitere 20 % Brennöl II neben 20 % Schmieröl und 20 % Rest. Das eigentliche Brennöl I, Kerosin I genannt, mit 1 % konz. Schwefelsäure etc. gereinigt, hat ein spez. Gew. von 0,815—0,825; infolge seiner gröfseren Schwere bedarf es anderer Lampen als das amerikanische Petroleum, solcher mit stärkerer Luftzufuhr; steht jenem aber an Leuchtkraft mindestens gleich. Weniger gut ist das schwere Kerosin II von 0,87 spez. Gew. als Brennöl geeignet. — Galizische Brennöle haben das spez. Gew. 0,805—0,820.

Die unter 150° siedenden Benzine des amerikanischen Rohöls, 10—20 %, gewannen zuerst Bedeutung, als der daraus abgeschiedene leicht flüchtige „Petroleumäther“ um die Mitte der 60er Jahre nach Europa kam, als Fleckwasser für chemische Waschanstalten; ihr Massenverbrauch datiert seit der Verwendung des Benzins zum Entfetten von Knochen, Palmkernen etc. Heute verarbeiten zahlreiche deutsche „Benzinfabriken“ amerikanisches Rohbenzin.

Man wäscht zunächst mit konz. Schwefelsäure, und zwar läfst man das leichte Öl in Bleicylindern, welche mit Säure gefüllt sind, emporsteigen, führt es darauf durch einen leeren und dann durch einen mit Natronlauge gefüllten Cylinder. Zuletzt folgt eine einmalige fraktionierte Destillation aus eiserner Blase mit Kolonnenapparat, welche die vier Hauptprodukte liefert:

Petroleumäther (Gasolin, Keroselen, Canadol), von 40—70° Siedep., 0,64—0,65 spez. Gew., vorwiegend aus Pentan und Hexan bestehend; dient als Lösungsmittel für Harze, Öle und Kautschuk, als Fleckwasser, für Luftgas.

Benzin, Siedep. 70—120°, spez. Gew. etwa 0,70, wird in chemischen Waschanstalten und namentlich zur Entfettung der Knochen und Palmkerne,

sowie für Motoren benutzt. — Das „Benzinum Petrolei" des deutschen Arzneibuches ist eine gut gereinigte Benzinfraktion von 55—75° Siedep. und 0,64 bis 0,67 spez. Gew.

Ligroïn, Siedep. 120—135°, spez. Gew. 0,73, dient zum Brennen in Ligroinlampen (im Freien auf Jahrmärkten etc.).

Putzöl, Siedep. 130—160°, spez. Gew. 0,74—0,75, dient zum Putzen von Maschinenteilen, zum Lösen verharzter Schmieröle, als Terpentinöl-Ersatz für Lacke, Firnisse und Ölfarben. — Grofse Mengen Rohbenzin werden unzerlegt zum Heizen etc. benutzt; in Baku geht es z. T. noch ganz verloren.

Die Erdölstückstände, über 300° siedend, welche in Baku $^2/_3$ des Rohöls ausmachen (spez. Gew. 0,90 und mehr), werden gröfstenteils zum Heizen benutzt; die Wärmeerzeugung in Baku und Umgegend, auch auf den Dampfern des Kaspischen und Schwarzen Meeres, auf den Lokomotiven bis ins innere Rufsland hinein, geschieht ausschliefslich mit Erdölrückständen. Ein anderer zunehmender Teil wird auf Schmieröle und geringwertige Leuchtöle verarbeitet. Die pennsylvanischen Erdölrückstände dienen u. A. zur Herstellung von karburiertem Wassergas (S. 275), zu Schmierölen und Vaselin (s. Schmiermittel) und zur Paraffingewinnung.

Prüfung: Gereinigtes Brennpetroleum soll hell sein, nicht zu stark riechen, auf Papier keinen bleibenden Fettfleck zurück lassen und sich mit konz. Schwefelsäure nicht stark bräunen. Zur Prüfung auf Feuergefährlichkeit bestimmt man den Entflammungspunkt mittels des Abelschen Petroleumprobers, welcher in England und Deutschland gesetzlich eingeführt ist. Man erhitzt darin Petroleum im Wasserbade langsam und ermittelt die Temperatur, bei welcher sich über der Flüssigkeit ein entzündbares Gasgemisch bildet; dieselbe soll nicht unter 21° = 70° F. liegen, für amerikanisches Öl; bei Bakuöl liegt sie höher, bei 25—30° C. (Am heftigsten explodiert 1 Vol. Petroleumdampf mit 8—9 Vol. Luft; mit Benzingas gesättigte Luft explodiert nicht mehr, sondern brennt an der Luft ruhig ab.) In den Petroleumlampen soll das Öl im Behälter diese Temperatur nicht erheblich überschreiten.

Vergleichende Bestimmungen des Leuchtwerts müssen mit den für das betreffende Öl geeignetsten Lampen angestellt werden. Amerikanisches Öl erfordert etwas weniger Luftzufuhr als kaukasisches. Die Saugkraft des Dochtes mufs um so stärker sein, und der Docht um so kürzer, je zähflüssiger das Öl ist. Kaukasisches Öl ist spezifisch schwerer als amerikanisches, aber weniger zähflüssig, und steigt deshalb im Docht leichter auf als amerikanisches. Der Docht mufs der Flamme mehr Öl zuführen können, als sie zu verbrennen vermag. Man ermittelt die Zähflüssigkeit (Viscosität) durch Bestimmung der Geschwindigkeit des Austropfens aus einer feinen Öffnung bei bestimmter Temperatur, z. B. in dem Apparat von Engler; die Zähflüssigkeit ist namentlich für Schmieröle von Wichtigkeit.

Die Destillation giebt die Zusammensetzung des Öles nach Siedepunkt der Bestandteile an. Die Brennöle sollen fast ganz zwischen 150—300° übergehen. Ein den richtigen Entflammungspunkt von 21° zeigendes Öl kann viel leicht siedende Öle enthalten, wenn gleichzeitig viel über 300° siedende vor-

handen sind; solches Öl nimmt brennend bald an Leuchtkraft ab, da die leichten Öle zuerst verbrennen und die schweren zurückbleiben. Die fraktionierte Destillation mufs, um brauchbare Vergleichswerte zu liefern, stets mit denselben Mengen Öl und in denselben Apparaten ausgeführt werden.

Paraffin.

Paraffin nannte Reichenbach den 1830 von ihm entdeckten festen wachsartigen Bestandteil des Holzteers; dasselbe besteht wesentlich aus festen Kohlenwasserstoffen der Methanreihe, Paraffinen C_nH_{2n+2} — einzelne Individuen, z. B. Normaldocosan, $C_{22}H_{46}$, Schmelzp. 44,4°, $C_{28}H_{58}$ u. a. sind isoliert — welche sich durch ihre Beständigkeit gegen Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlor von anderen Kohlenwasserstoffen unterscheiden. Einige Prozente ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind beigemengt.

Festes Paraffin entsteht in kleiner Menge bei der trocknen Destillation von Holz, Torf, Braunkohle, weniger von Steinkohle; sehr reichlich aus gewissen bituminösen Schiefern Schottlands, aus Boghead-, Plattel- und Kannelkohle; aus gewissen, an Bitumen reichen Braunkohlen der Provinz Sachsen, den sog. „Schweelkohlen“, welche mit gewöhnlichen Braunkohlen übereinander gelagert vorkommen; sehr reichlich aus Pyropissit, einem ebenda gefundenen, jetzt aufgebrauchten hellbraunen, harzigen Mineral. In diesem, sowie in der Schweelkohle und in bituminösen Schiefern sind feste, mehr oder weniger Sauerstoff enthaltende harzige Stoffe unbekannter Natur, „Bitumen“ enthalten, welche bei der trockenen Destillation in Paraffin übergehen. Dieses Bitumen mit Umgehung der Destillation aus den Braunkohlen zu gewinnen, ist noch nicht gelungen.

Fertig gebildete, von dem gewöhnlichen destillierten Handelsparaffin etwas verschiedene Paraffine befinden sich in jedem Erdöl, in vielen nur spurenweis, etwas mehr im amerikanischen, wo sie zur Herstellung von Vaselin dienen, reichlich in dem butterartigen Erdöl von Rangoon in Burma, dem von Java u. A. Grofse Lager von „Erdwachs“ kommen in Galizien bei Boryslaw vor. Vielleicht stammen diese natürlichen Paraffine, Erdwachs und bituminösen Stoffe, wie das Erdöl, von Fetten vorweltlicher Tiere her, deren Reste oft reichlich in bituminösen Schiefern angetroffen werden; oder auch aus harzreichen Hölzern.

Das Paraffin dient, neben Stearin, zur Herstellung von Kerzen, und wird seit Ende der 50er Jahre in grofsem Umfange in Schottland und in der Umgebung von Halle, Weifsenfels und Zeitz hergestellt. 1889 erzeugte die Provinz Sachsen in 46 Schweelereien aus 12 Mill. hl Schweelkohlen 56000 t Teer mit 12—17 % Paraffin; daneben 50 % flüssige Öle: Solaröl zum Brennen, Gasöl für Ölgas, Schmieröl und Koks. Die schottische Industrie erzeugt jährlich aus 2 Mill. t Schiefer mit 10000 Arbeitern und

einem Kapital von 40 Mill. Mark etwa 20000 t Paraffin; die grofse Fabrik von Joung in Glasgow, die Begründerin der schottischen Industrie, gewann 1885 aus 500000 t Schiefer: 72000 t Rohöl mit 6000 t Paraffin, 30000 t Brennöl, 4000 t Naphta, 9000 t Schmieröl und 4000 t Ammonsulfat. — Auch Nordamerika stellt jetzt Paraffin aus Erdölrückständen her.

Die trockene Destillation des Rohstoffs mufs bei niedriger Temperatur ausgeführt werden, um Zersetzung der Paraffine möglichst einzuschränken. Man destilliert, „schweelt", die sächsische Schweelkohle mit Luftverdünnung in stehenden Retorten von Eisen oder Chamotte, von 6,5 m Höhe und 1,6 m Durchm., Fig. 101,[1]) welche von aufsen, von der Rostfeuerung B aus, geheizt werden; die Feuergase umspülen, schlangenartig emporsteigend, die cylindrische Retorte und entweichen zum Rauchkanal C. Im Innern der Retorte befinden sich eiserne Glockenringe D, über welche die oben eingefüllte Braunkohle hinabrutscht, den schmalen Schweelraum zwischen Ringen und der Retortenwand füllend; unter die Glocken münden zwei mit dem Exhaustor in Verbindung stehende Röhren E und F, von denen E die Wasserdämpfe und die zuerst entwickelten Gase, F die schwerer flüchtigen Teerdämpfe ansaugt und der Hauptleitung G zuführt. Die ausgebrannten Koks gelangen unten in die durch zwei Schieber zu sperrende Abteilung H, aus welcher sie gekühlt von Zeit zu Zeit gezogen werden. Oben fällt frische Schweelkohle nach. Man gewinnt aus 1 hl Schweelkohle z. B. 4—6 kg Teer, 32—36 Koks, 46—50 Teerwasser und 10 bis 12 Cub.M Gase, doch ist die Ausbeute mit dem Rohstoff sehr verschieden und heute gegen früher zurückgegangen.

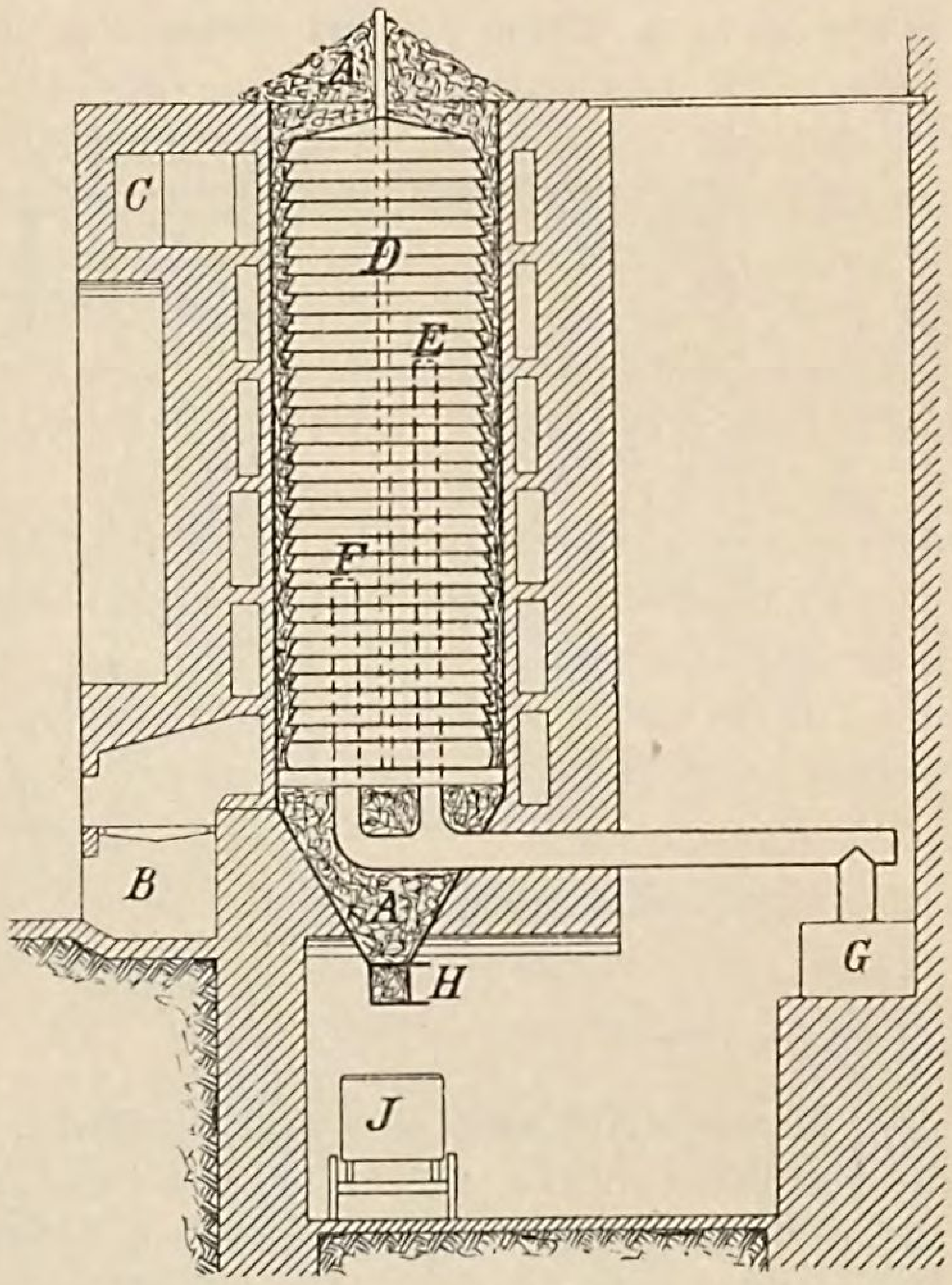


Fig. 101.

Die Verdichtung der Destillate geschieht in einer langen Reihe von eisernen Cylindern, welche in freier Luft stehen; die vollständige Verdichtung ist wegen der vielen permanenten Gase schwierig; letztere, reich an Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff, entweichen, in der Regel noch unbenutzt; einzelne Fabriken haben angefangen, sie zur Heizung der Retorten mit zu benutzen.

[1]) Konstruktion und Zeichnung der Figuren 101 und 102 von Dr. Krey in Weban.

Der braune sehr häfslich riechende Teer von 0,82—0,93 spez. Gew. mufs zunächst noch einmal destilliert werden, damit noch etwas unverändert darin enthaltenes Braunkohlenbitumen in Paraffin umgewandelt wird. Um die bei jeder Destillation stattfindende partielle Zersetzung des Paraffins zu vermindern, destilliert man diesen Teer und später alle schweren Öle unter Luftverdünnung. Die gufseiserne Destillationsblase A Fig. 102 mit flachem Helm, Einfüllstutzen, Sicherheitsventil und Ablafsrohr B wird direkt durch Rostfeuerung geheizt; die Destillate, in der Kühlschlange C verdichtet, fliefsen durch den Cylinder D („Fischbauch") mit Schauglas fraktionsweis durch den Vierwegehahn h in die Vorlagen E und E_1, welche durch den Körtingschen Exhaustor G entluftet werden. Die Vorlagen sind durch eine Mauer von der Blase getrennt; die Rohre f_1, f_2, f_3 führen die Öle weiter.

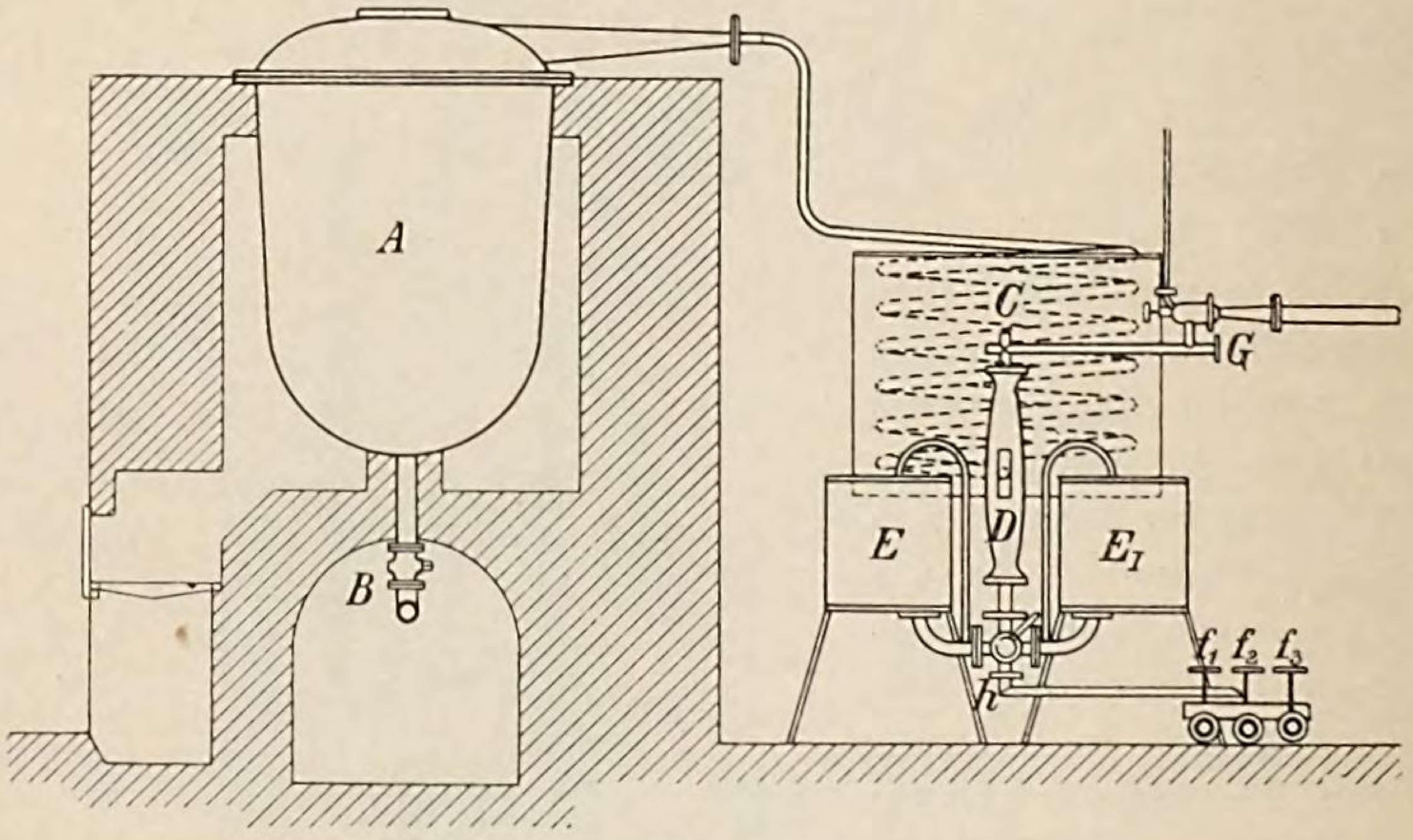


Fig. 102.

Man gewinnt zwei oder drei Destillate: leichtes und dickeres Rohöl und die Paraffinmasse, welche letztere beim Abkühlen butterartig erstarrt; der aus der Blase (Fig. 102) abgelassene dickflüssige Rückstand wird aus anderen Blasen über Kalk bis auf Koks abdestilliert. Rohöl und Paraffinmasse werden nun mit mehreren Prozenten konz. Schwefelsäure, kalt oder bei mäfsiger Wärme längere Zeit behandelt, in geräumigen eisernen, innen verbleiten unten konisch zulaufenden gedeckten „Mischern", unter Rühren mittels eingeblasener Luft; unter Entwickelung von Schweflige Säure werden durch die Schwefelsäure beträchtliche Mengen Basen, Schwefelverbindungen und fremde Kohlenwasserstoffe gelöst bezw. verharzt und oxydiert — der Schwefelgehalt des Teers beträgt bis 4 % —; dann wird mit Wasser, Baryt oder Natronlauge gewaschen. Die vollständige Entfernung des Schwefels aus den Ölen ist bis jetzt nicht gelungen.

Die Paraffinmasse wird in hohen schmalen Eisenblechcylindern mit Wasser auf 15° abgekühlt, und die auskrystallisierten braunen Schuppen erst in Filterpressen, dann zwischen Wolltüchern mit erwärmten Zwischenblechen hydrau-

lisch unter 100—200 Atm. Druck ausgeprefst. Die resultierenden Paraffinkuchen werden zur weiteren Entfernung der Öle mit 10% Benzin geschmolzen, durch Aufgiefsen auf Wasser zum Erstarren gebracht, zu Tafeln zerschnitten und nochmals hydraulisch geprefst; sodann wird durch Wasserdampf das noch anhängende Benzin abgeblasen. Die färbenden Stoffe werden zuletzt entfernt durch Schmelzen mit Knochenkohle oder besser „Schwärze", s. S. 294, und Filtrieren durch Papier. So erhält man weifses Hartparaffin vom Schmelzp. 56—60°. Die vom Paraffin abgeprefsten Paraffinöle werden weiter auf —5° abgekühlt, durch Winterkälte und Eismaschinen, und wieder abgeprefst; die Öle werden mit Schwefelsäure behandelt und durch Destillation in Öle und eine Masse für Sekunda- oder Weichparaffin zerlegt; aus letzterer erhält man das Weichparaffin von 37—45° Schmelzp.

Das Rohöl und die übrigen aus der Paraffinmasse abfallenden Öle werden weiteren zwei- bis viermaligen Destillationen und der Behandlung mit Schwefelsäure und Basen unterworfen. Die Destillation geschieht z. T. mit überhitztem Dampf ohne Vacuum, die der leichtern Öle in Kolonnenapparaten. Man gewinnt: leichtes Braunkohlenteeröl (Benzin), spez. Gewicht. 0,79—0,80; Leuchtöl, Solaröl, deutsches Petroleum, spez. Gew. 0,825—0,83; Putzöl, 0,85—0,86; hellere Paraffinöle 0,86—0,88; dunkele Paraffinöle 0,88—0,925; Fettöle, gelb bis gelbrot 0,88—0,90.

Aus der zur Reinigung benutzten Schwefelsäure werden Pyridinbasen abgeschieden, welche durch Fraktionieren in Kolonnenapparaten gereinigt werden; es finden sich namentlich die Picoline, wenig Pyridin und Chinolin. Die Reinigungslaugen enthalten Kreosot, vorwiegend p- und m-Kresol, Kreosol und andere phenolartige Stoffe, wenig Phenol selbst. Als Rückstände werden erhalten Koks, Braunkohlenpech und Goudron.

Erzeugnisse. Das Paraffin bildet eine blättrig-krystallinische Masse, wachsähnlich, aber nicht klebend, zum Unterschied vom Stearin schön durchscheinend, geruch- und geschmacklos, in Alkohol wenig löslich, leicht in Äther, Benzin und Schwefelkohlenstoff; in reinem Zustande fast unzersetzt destillierbar. Es enthält etwa 86% C und 14% H, meist auch etwas Sauerstoff, das spez. Gew. beträgt 0,91 und darüber. Das bei 56—60° schmelzende Hartparaffin ist ziemlich hart; niedriger schmelzende Ware, bis 37° herab, ist weicher aber stets krystallinisch und ohne klebrig zu werden wie Talg. Der Preis, 80—100 Mk. für 100 kg, steigt mit dem Schmelzpunkt. Paraffin dient vorwiegend zur Herstellung von Kerzen (s. S. 334), die weicheren Sorten zum Appretieren von Geweben, zum Wächsen von Nähgarn und zum Imprägnieren der schwedischen Streichhölzer.

Das zur Beleuchtung dienende Solaröl hat das spez. Gew. 0,825 bis 0,830, einen Siedep. 175—260°, und eine Entflammungstemperatur von 50°. Es mufs sehr sorgfältig gereinigt werden, sonst bräunt es sich rasch an der Luft und verharzt, riecht auch stark; es wird für sich in besonderen Lampen oder mit amerikanischem Öl gemischt, gebrannt.

Die Gasöle sind wichtige Rohstoffe für Ölgas (s. S. 273) in Deutschland, und werden in grofsen Mengen dazu verwertet, seit die amerikanischen Erdölrückstände mit hohem Eingangszoll belegt sind.

Fettöle zum Schmieren sind von geringerer Bedeutung. Die Pyridine werden zum Denaturieren von Spiritus verwendet; Kreosot als Kreosotnatron zum Imprägnieren oder als Kreosot verkauft.

Ein wichtiges Erzeugnis sind die Koks geworden. Wegen ihrer pulverigen Beschaffenheit früher wertlos, werden sie heute in Haushaltungen in besonderen Herden, „Gruden", als „Grudekoks" gebrannt; und die alten Halden, welche früher keine Gratisabnehmer fanden, sind längst mit grofsem Gewinn geräumt.

Von Bedeutung verspricht ein den Riebeckschen Montanwerken in Webau bei Weifsenfels patentiertes Verfahren zu werden, die über 300° siedenden Paraffinöle von 0,91 spez. Gew. durch Destillation unter Druck in Leichtöle zu verwandeln. Man erhält durch Destillation der Schweröle aus gufseisernen Retorten, in welchen die entwickelten Gase einen Druck von 5—6 Atm. ausüben — den Überschufs läfst man mit dem flüssigen Destillat entweichen — bis 65 % Leichtöle von 0,81 spez. Gew., von der Beschaffenheit des amerikanischen Petroleums. — Unter anderen Bedingungen, bei der Fabrikation von Fettgas nach Pintsch (S. 273) entstehen aus Paraffinölen aromatische Kohlenwasserstoffe, vorwiegend Benzol, welches sich in dem beim Komprimieren des Pintschgases verflüssigten „Hydrocarbon" findet.

Erdwachs

auch Ozokerit oder Neftgil genannt, der Verdunstungsrückstand von Erdöl, und mit diesem gemeinsam vorkommend, findet sich in grofsen Massen bei Boryslaw und Wolanka in Ostgalizien, in vielen kleinen Nestern und versetzten Spalten miocäner Schieferthone, in welche es offenbar von unten eingedrungen ist. Leider wird das erst angebrochene Lager noch in höchst unwirtschaftlicher Weise durch zahllose, oft dicht neben einander von den einzelnen Grundeigentümern eingetriebene Schächte (20—200 m tief) ausgebeutet. Die Produktion beträgt in Galizien etwa 8000 t jährlich. Auch im Kaukasus und in Nordamerika (Utah) ist Erdwachs gefunden worden.

Das geförderte ausgeklaubte Wachs wird in eisernen Kesseln, zuletzt unter Zuhülfenahme von heifsem Wasser, ausgeschmolzen (Schmelzwachs) und der erdige Rückstand dann mit Benzin ausgezogen (Extraktionswachs). Das braune bis dunkelgrüne Rohwachs von 60—70° Schmelzpunkt und 0,845—0,930 spez. Gew. geht in Fabriken nach Wien, Polen, Deutschland u. a., und wird hier auf Paraffin oder auf Ceresin verarbeitet. Früher destillierte man das Erdwachs und erhielt ein halb-

festes Destillat mit nur 40 % Paraffin und flüssigen Ölen; der hochschmelzende Rohstoff wurde zum grofsen Teil zersetzt. Heute wird Erdwachs selten mit überhitztem Dampf destilliert, wodurch die Ausbeute an Paraffin von 63—65° Schmelzp. auf 75 % und darüber steigt. In der Regel dient das Erdwachs zur Herstellung des wertvolleren Ceresins (100 kg 100—120 Mk.), welches unter Vermeidung der Destillation aus dem Wachs durch längeres Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure und durch Bleichen mit sehr viel Tierkohle oder Schwärze gewonnen wird. Das Ceresin, Kunstwachs, Mineralwachs, ist weniger krystallinisch als Paraffin, dem Bienenwachs sehr ähnlich und dient als Ersatzmitttel desselben für Wachskerzen, Appreturen, Wächsen der Möbel; mit Vaselinölen zu einer Butter gemischt, dient es, besser als Paraffin, als „künstliches Vaselin". Es besitzt den hohen Schmelzpunkt von 60—80°, worin es nur vom brasilianischen Carnaubawachs (S. 321) übertroffen wird, besitzt ein höheres Leuchtvermögen als das sauerstoffhaltige Bienenwachs, und teilt mit diesem die Eigenschaft, welche Paraffin nicht besitzt, warm sich schweifsen und kleben zu lassen; am gesuchtesten sind die wachsähnlichsten Ceresine von 60—70° Schmelzpunkt.

Asphalt.

Der natürlich vorkommende Asphalt, auch Erdpech, Bergpech, Judenpech genannt, ist ebenfalls als Erdölrückstand anzusehen, der durch Sauerstoffaufnahme verharzt und geschwärzt ist; er enthält meist etwas Stickstoff und Schwefel. Asphalt findet sich in grofsen Lagern auf Trinidad, in Syrien (Totes Meer), als 10—20 % Asphalt enthaltender bituminöser Kalkstein (Asphaltstein) im Kanton Neuenburg (Travers), auf Sicilien, bei Limmer und an vielen anderen Orten. Er ist ein wichtiger Stoff für Strafsenpflasterung geworden.

Man bringt natürlichen Asphaltstein gemahlen auf eine trockene Betonunterlage und stampft mit heifsen Schlägern oder Walzen fest, wobei die Masse dicht zusammensintert (Stampfasphalt); oder man schmilzt Asphaltmastix mit Kies zusammen und trägt den flüssigen Brei auf (Gufsasphalt); der erstere ist für Fahrbahnen, der letztere nur für Trottoirs geeignet, weil er bei starker Belastung rissig wird. — Den Asphaltmastix stellt man her durch Zusammenschmelzen von ausgeschmolzenem Erdbitumen (Goudron) mit gemahlenem Asphaltstein. Künstliches Stein- und Braunkohlenteerpech ist für Pflaster wenig geeignet, weil zu spröde und nicht dauerhaft, während natürliches Erdpech äufserst elastisch und hart ist. Das Stampfasphaltpflaster aus guten Rohstoffen ist widerstandsfähiger als Steinpflaster und dürfte wegen der Geräuschlosigkeit beim Befahren und wegen der Sauberkeit das Pflasterungsmaterial der Zukunft werden. Holzpflaster ist weniger haltbar und schwierig zu reparieren.

Asphalt wird ferner verwendet für Asphaltröhren und -böden, für Chlorkalkkammern etc., da er sehr widerstandsfähig gegen Chemikalien ist. Zum Isolieren von Mauern gegen Bodenfeuchtigkeit und für die Brikettfabrikation sind künstliche Peche ebenso geeignet.

Trockene Destillation des Holzes.

Seit alters wird in Wäldern Holz verkohlt zur Gewinnung von Holzkohle, eines hochwertigen Brennstoffs, dessen Transportkosten gering sind, und eines reinen, schwefelfreien und aschearmen Brennstoffs. Mit dem Steigen der Holzpreise sind an Stelle der Holzkohle mehr und mehr Steinkohle und Koks getreten, namentlich für die Metallurgie; doch wird heute noch im Harz, in Steiermark und Schweden alles Eisen für feinere Gufswaren, in Nordamerika auch das Hartgufs-Roheisen, z. B. für Eisenbahnräder, mit Holzkohle ausgeschmolzen. Holzkohle dient ferner zum Brennen in Haushaltungen, zum Reinigen von Spiritus und Ätzammoniak, für Schwarzpulver u. a. Zwecke.

Das Verkohlen des Holzes wird noch viel nach der alten Methode in Meilern ausgeführt, wobei die flüchtigen Produkte der trockenen Destillation ganz oder teilweise verloren gehen und Holzkohle alleiniges oder Haupterzeugnis ist; neuerdings verkohlt man in wirtschaftlich entwickelten Ländern häufig in eisernen Retorten und gewinnt neben der Kohle aus den flüchtigen Produkten Essigsäure, Holzgeist und Teer.

Die Meiler (Fig. 103) werden aus Holzscheiten um einen mittleren engen Schacht a (Quandel) regelmäfsig zusammengesetzt mit Kohlenpulver, Erde und

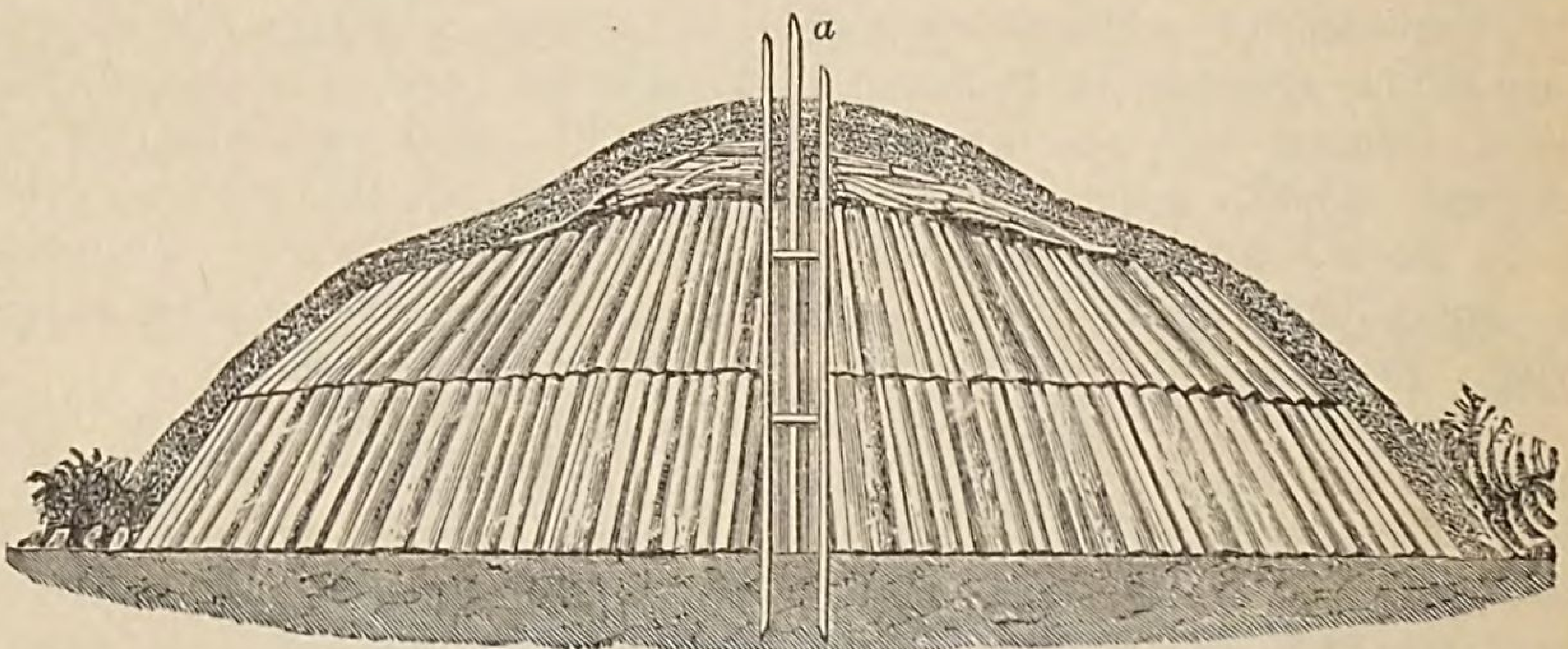


Fig. 103.

Reisig bedeckt, am Fufsende nur dünn, und in der Mitte unten angezündet. Luft tritt unten langsam ein und verkohlt, durch Verbrennung eines Teiles, die Hauptmenge des Holzes. Der Meiler beginnt zu „schwitzen", Wasserdampf und dichten Qualm zu entwickeln und zu „treiben"; die Verkohlung schreitet von innen nach aufsen fort, die Masse schwindet, die Decke sinkt nach und mufs dichter gemacht werden; später wird durch Einstofsen von Luftlöchern in halber Höhe das Feuer von der Kuppe in den Mantel geleitet, und durch Öffnen neuer Löcher und Schliefsen der alten zuletzt zum Fufs heruntergeführt; doch darf niemals eine Flamme hervorbrechen. Ein Brand dauert im Harz 8 Tage. Gase und Teer verbrennen zum Teil, zum Teil dienen sie zur Ver-

dichtung der Kohlen, indem sie sich unter Abscheidung von Kohlenstoff weiter zersetzen. Die Herstellung einer guten, durchweg gleichmäfsigen Holzkohle erfordert grofse Umsicht. Man erhält aus 100 Raummeter trockenem Holz je nach der Dicke der Scheite 50—75 Raummeter Kohle, oder aus 100 Gewichtsteilen Holz (mit ca. 20% Wasser und 40% C) 20—28 Kohle mit etwa 85 bis 90% C, 1—2% H, 2—4% O, 2—10% H_2O und 2—5% Asche. Frische Holzkohle ist leicht entzündlich und sehr hygroskopisch; ihr Heizwert beträgt etwa 7000 Cal.

Statt in Meilern verkohlt man auch in rechtwinklich geformten, langen Haufen, welche in der Richtung der Längsausdehnung gebrannt werden. In Rufsland und Schweden sind viele Meiler mit Gewinnung des Teers im Betriebe; unter der nach der Mitte geneigten Sohle ist eine Öffnung mit Gefäfs angebracht, in welches Teer und wässerige Destillate, soweit sie verdichtet werden, hineinfliefsen; der Meiler wird von aufsen nach innen abgeschweelt. Man gewinnt so das wertvolle Kienöl aus harzreichem terpentinhaltigem Nadelholz, sowie den Birkenteer. — In Frankreich u. a. O. sind an den Meilern oder an gemauerten Meileröfen Röhren für die entweichenden Dämpfe angebracht, die man in Kühlvorrichtungen verdichtet.

Am vollkommensten werden die Destillate gewonnen in dicht schliefsenden eisernen Cylindern, welche von aufsen geheizt werden; dieselben liefern auch mehr Holzkohle, doch ist diese von etwas anderer Beschaffenheit als die Meilerkohle. Die Ausbeute an Kohle und Destillaten ist sehr verschieden, je nach Art des Holzes und Art des Destillierens; 100 lufttrocknes Holz gaben bei Versuchen im Kleinen:

		Kohle	Teer	Rohefsig	mit Säure	Gase
Rotbuche	langsam	26,7	5,9	45,8	5,2	21,7
	rasch erhitzt	21,9	4,9	39,5	3,9	33,8
Birke	langsam	29,2	5,5	45,6	5,6	19,7
	rasch	21,5	3,2	39,7	4,4	35,6
Eiche	langsam	34,7	3,7	44,5	4,1	17,2
	rasch	27,7	3,2	42,0	3,4	27,0
Fichte	langsam	30,3	4,4	41,0	2,7	24,4
	rasch	24,2	9,8	42,0	2,4	24,1

Bei raschem Erhitzen auf hohe Temperatur erhält man durchweg erheblich weniger Kohle und mehr Gase, als bei langsamem Erhitzen bei niedriger Temperatur, ähnlich wie bei Steinkohlen; je niedriger die Temperatur, je langsamer das Erhitzen und je kleiner die Retorte, desto gröfser die Ausbeute an Säure, Holzgeist und Teer, die ja bei Glühhitze zersetzlich sind. Buchenholz und Laubhölzer überhaupt geben erheblich mehr Säure als Nadelhölzer, letztere aber mehr terpentinhaltigen Teer.

Je zwei liegende schmiedeeiserne Destilliercylinder von 3 m Länge und $^3/_4$—1 m Durchmesser sind in einem Ofen fest eingemauert und werden von einer vorn zwischen beiden befindlichen Rostfeuerung aus durch Kohlen, hauptsächlich aber durch die in die Feuerung geleiteten, bei der Destillation entweichenden, nicht kondensierten Gase geheizt. Die Temperatur wird möglichst

niedrig gehalten und überschreitet nicht 400°; bis 150° entweicht vorwiegend Wasser, zwischen 150—280° die Hauptmenge der Essigsäure und des Holzgeistes, über 300° kommt hauptsächlich Teer. Von Gasen geht anfangs nur Kohlensäure fort, dann Kohlenoxyd, Grubengas und Wasserstoff, von schweren Kohlenwasserstoffen kaum Spuren; das Gas brennt ohne zu leuchten; um Leuchtgas aus Holz zu erzielen, sind höhere Temperaturen erforderlich (s. S. 273). Die bei niedriger Temperatur erzeugte Schwarzkohle enthält oft nur 75% C; wird die Temperatur von 340° nicht überschritten, so hinterbleibt Rotkohle mit noch weniger als 75% C. Destillation unter Zuhülfenahme von eingeleitetem gespanntem Wasserdampf scheint die Ausbeute von Essigsäure zu erhöhen, giebt aber ein sehr verdünntes Destillat und nutzt die Retorten stark ab. Die Destillate werden in kupfernen Kühlschlangen verdichtet. Nach beendigter Destillation wird die glühende Kohle sofort in verschliefsbare Blechcylinder gezogen. Die Ausbeute aus 100 kg lufttrockenem Buchen-Stammholz beträgt im Grofsen: 23 kg Schwarzkohle, 4 bis 5 Teer, 45 roher Holzessig mit 4 Essigsäure und 1 Holzgeist, und 27 kg Gase.

In Frankreich sollen zur Destillation stehende Cylinder in Gebrauch sein, welche aus dem Feuer gehoben und durch frisch gefüllte ersetzt werden.

Holzessig. Der vom Teer abgehobene wässerige, braune, nach Rauch riechende Holzessig enthält aufser Essigsäure (Siedep. 118°) und Methylalkohol (Siedep. 66°): Aceton (Siedep. 56°), und homologe Ketone, Allylalkohol (Siedep. 97°) kleine Mengen der Homologen der Essigsäure (z. T. reichlicher im Teer): Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure; Säuren der Acrylsäurereihe: Crotonsäure, Angelicasäure; Methylacetat, Essigsaures Ammon und Methylamin, Aldehyd, Furfuran, Phenole und empyreumatische und teerige Stoffe.

Man kann den Holzessig, nachdem man mit Kalkmilch neutralisiert hat, aus schmiedeeisernen Blasen zur Verflüchtigung der nicht sauren Bestandteile: Holzgeist, Aceton etc. destillieren; da aber so der essigsaure Kalk durch teerige Stoffe sehr stark verunreinigt ist, wird jetzt in der Regel der Rohholzessig ohne Kalk aus kupfernen Blasen ganz abdestilliert. Die Dämpfe streichen durch Kalkmilch, wo sie die Essigsäure abgeben, während Holzgeist und Aceton weiter gehen. Die Lösung des essigsauren Kalks wird in eisernen Pfannen eingedampft; die mit verflüchtigten Phenole und Teere scheiden sich als Schaum ab und werden abgeschöpft, bezw. durch Filterpresser entfernt. Der trockene Rückstand von holzessigsaurem Kalk kommt, grau gefärbt, als „Weifskalk“ in den Handel, so genannt zum Unterschied von dem früheren unreinen Produkte, dem „Schwarzkalk“. Umkrystallisieren des leicht löslichen und schlecht krystallisierenden Salzes ist schwierig. Der Weifskalk kommt in grofsen Mengen aus Nordamerika und ist der Hauptrohstoff für Essigsäure und Acetate.

Durch Destillation des Kalksalzes mit konz. wässriger Salzsäure, unter Vermeidung eines Überschusses an dieser, aus kupfernen Blasen, erhält man eine konzentrierte wässerige „technische“ Essigsäure; durch Destillation über Kaliumbichromat oder Permanganat, am besten aus Silberretorten, wird dieselbe gereinigt; Kupfer wird bei Gegenwart von Sauerstoff von Essigsäure ange-

griffen. Destillation des Kalksalzes mit Schwefelsäure ist weniger zweckmäfsig, weil dabei Gips entsteht und die Schwefelsäure mit den fremden organischen Stoffen Schweflige Säure bildet, welche aus der Essigsäure schwer zu entfernen ist.

Der reine Eisessig wird hergestellt aus Natriumacetat, $CH_3COONa + 3H_2O$, welches man aus Weifskalk und Soda erhält. Man reinigt dasselbe durch Schmelzen zur Zerstörung der fremden organischen Stoffe und Umkrystallisieren und destilliert das entwässerte Salz mit konz. Schwefelsäure. Die wenigen Prozente mit übergehenden Wassers entfernt man durch Rektifizieren und Krystallisieren des Eisessigs. Eisessig schmilzt bei $+ 17^0$ C. und siedet bei 118^0, ist stark ätzend und riecht stechend. Reine Essigsäure darf in der Kälte übermangansaures Kali nicht entfärben.

Die Acetate werden hergestellt durch doppelte Zersetzung des Kalk- oder Bleisalzes mit den betreffenden Sulfaten; Bleiacetat $(CH_3COO)_2Pb + 3H_2O$, auch Bleizucker genannt, durch Lösen von Bleioxyd in roher oder gereinigter Essigsäure und Krystallisierenlassen.

Die Essigsäure wird in grofsem Umfange verwendet bei der Herstellung organischer Farbstoffe, in der Pharmazie und in chemischen Laboratorien; auch als Speiseessig, seitdem man gelernt hat, den Holzessig ganz frei von Empyreuma herzustellen. Von den Salzen verbraucht die Zeugfärberei und der Zeugdruck, namentlich für die neueren Dampffarben, grofse Massen Thonerde- (Rotbeize), Eisen- und Chromacetat. Kupfer- und Bleiacetat dienen auch zur Herstellung von Grünspan und Bleiweifs (s. Farbstoffe). Eine sehr wichtige Verwendung ist die des Essigsäure-Äthylester $CH_3COO . C_2H_5$ (Siedep. 78^0) zum Gelatinieren des neuen Schiefsbaumwoll-Pulvers.

Die gröfsten Mengen Essigsäure werden jetzt aus Holz erzeugt; der aus Spiritus hergestellte Essig, Spritessig (s. d.) dient, nicht destilliert, als Speiseessig, sowie für Bleiweifs und Grünspan.

Holzgeist. Die leicht flüchtigen nicht sauren Bestandteile des Holzessigs, Holzgeist genannt, werden zur Reinigung zunächst mit Wasser verdünnt, wodurch ölige Stoffe ausfallen, und dann einer sorgfältigen fraktionierten Destillation über Kalk unterworfen; der Kalk hält noch beigemengte Säuren zurück und zersetzt Methylacetat und andere Ester. Man erhält so einen Methylalkohol von 98—99 %. Um ihn vollends, namentlich von Aceton, zu reinigen, wird er über Chorkalk destilliert, wodurch Aceton zuerst angegriffen und in Chloroform verwandelt wird. Reiner Methylalkohol, $CH_3 - OH$, von 66^0 Siedep. und 0,80 spez. Gew., riecht rein geistig und giebt mit Jod und Natronlauge keinen Niederschlag von Jodoform — Jodoformprobe, wodurch kleine Mengen von Aceton

und anderen Ketonen (auch Äthylalkohol) nachgewiesen und bestimmt werden können. Reiner Methylalkohol, für welchen Holz die alleinige Quelle ist, wird zur Herstellung von Dimethylanilin, auch von Chlor- und Brommethyl, in der Farbenindustrie verwendet. Zum Genufs ist er nicht geeignet, weil er, nicht vollständig rein, ungeniefsbar, rein aber zu teuer ist. Roher Holzgeist von bestimmter Beschaffenheit, reich an Aceton, dient zum Denaturieren von Spiritus, sowie zur Herstellung von Firnissen und zum Brennen.

Aceton, CH_3-CO-CH_3, und die homologen Ketone geben mit Chlorkalk destilliert, reichlich Chloroform, ersteres wird aber zu diesem Zweck nicht isoliert; leichter stellt man reineres Aceton durch trockene Destillation des rohen holzessigsauren Kalks her. Allylalkohol, C_3H_5OH, und die übrigen Bestandteile des rohen Holzessigs werden bislang nicht gewonnen.

Holzteer. Der Holzteer (aus Buchenholz) enthält leicht siedende Bestandteile, wesentlich aus Paraffin- und aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehend, reichlicher über 200° siedende Phenole und deren Ester, weniger Phenol selbst, vorzugsweise Parakresol und Methylester, Guajacol $C_6H_4<^{OH\ (1)}_{OCH_3\ (2)}$, Kreosol $C_6H_3(CH_3)<^{OH}_{OCH_3}$, und Ester des Pyrogallols; daneben Fettsäuren und deren Ester, hochsiedende Paraffine, Teer und Pech. Man trennt durch Destillation die leichten Teeröle und die schweren Teeröle ab, benutzt die ersteren wie Benzin und die letzteren zum Imprägnieren, wozu sie noch geeigneter sind als die Schweröle des Steinkohlenteers. Durch Ausziehen mit Natronlauge und weitere Reinigung scheidet man aus schwerem Teeröl das Kreosot ab, von starkem Rauchgeruch, zwischen 200—220° siedend, von 1,07 spez. Gew., wesentlich aus Guajacol und Kreosol bestehend, welches weniger giftig als Karbolsäure, mannigfache Anwendung in der Medizin, auch innerlich, z. B. gegen Lungentuberkulose, als Antiseptikum und zum „Schnellräuchern" von Fleisch findet. Der sehr geschätzte „Stockholmer Teer" dient zu konservierenden Anstrichen von Schiffen, Tauen, Dachpappe, Mauerwerk. Der in Rufsland aus Nadelhölzern hergestellte Teer wird auf Kienöl verarbeitet, eine leichte, an Terpentinöl reiche Flüssigkeit, welche zu Firnissen, Lack- und Ölfarben verwendet wird. Das dünne Birkenteeröl dient u. a. zum Appretieren des russischen Juchtenleders. Viel Holzteer wird roh verfeuert.

/

Fette.

Litt.: Schädler, Technologie der Fette und Öle. 1892. Bornemann, die fetten Öle des Pflanzen- und Tierreichs, 1889. Benedikt, Analyse der Fette und Wachsarten 1892.

Die festen Fette und die fetten Öle sind Erzeugnisse des Tier- und Pflanzenreichs. Die Pflanze bildet dieselben aus unorganischen Stoffen durch den Assimilationsprozefs und lagert sie, neben Eiweifsstoffen und Kohlenhydraten, vorzugsweise in den Samenkörnern ab, als Nährstoff für den Keimling, ehe dieser das Licht der Sonne erblickt; auch dem Tier dienen die pflanzlichen Fette als Nährstoffe und werden durch dessen Stoffwechsel zersetzt, gleichzeitig erzeugt das Tier neue Fette, welche an verschiedenen Stellen des Körpers, unter der Epidermis, an den Eingeweiden, Nieren, Knochen, in Bindegewebe eingeschlossen, angehäuft werden.

Pflanzen- und Tierfette und fette Öle sind Gemenge von Glyceriden der Fettsäuren in verschiedenen Mischungsverhältnissen, hauptsächlich von festem Tristearin, $C_3H_5(O-C_{17}H_{35}CO)_3$, festem Tripalmitin, $C_3H_5(O-C_{15}H_{31}CO)_3$, und flüssigem Trioleïn, $C_3H_5(O-C_{17}H_{33}CO)_3$, den Glyceriden der Stearinsäure, $C_{17}H_{35}-COOH$, (Schmelzp. 69,2°), Palmitinsäure, $C_{15}H_{31}-COOH$, Schmelzp. 62°), und der, der Acrylsäurereihe angehörenden, Ölsäure, $C_{17}H_{33}-COOH$ (Schmelzp. 14°). Die festen Fette enthalten im allgemeinen viel Stearin und Palmitin und wenig Oleïn, die flüssigen fetten Öle vorzugsweise Oleïn. Mono- und Diglyceride scheinen in den natürlichen Fetten nicht vorzukommen, wohl aber in alten, zum Teil zersetzten Fetten oft reichliche Mengen freier Fettsäuren mit und ohne freies Glycerin, so in altem Palmöl u. a.

Die Fette sind fest und krystallinisch oder flüssig, fettig anzufühlen und erzeugen bleibende Fettflecke, sind in Wasser ganz unlöslich, in Alkohol wenig löslich, leicht löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzin. Sie sind für sich nicht unzersetzt destillierbar, auch mit gespanntem Dampf nur schwer und unter teilweiser Verseifung flüchtig. Reine Fette sind geruchlos und geschmacklos und beim Aufbewahren haltbar; wenn sie aber, wie fast immer, nicht frei von stickstoffhaltigen Beimengungen sind, werden sie „ranzig“, d. h. zersetzen sich durch Ferment-

wirkungen in freie Fettsäuren und Glycerin; gleichzeitig wird Sauerstoff aufgenommen, welcher das Glycerin gröfstenteils zerstört und die Fettsäuren z. T. in Oxysäuren verwandelt. Bei vollkommenem Luftabschlufs soll kein Ranzigwerden eintreten.

Durch Erwärmen mit Alkalien, am leichtesten in alkoholischer Lösung, werden die Fette unter Aufnahme von Wasser glatt verseift in fettsaures Alkali und Glycerin:

$$C_3H_5(O\text{-}C_{17}H_{35}CO)_3 + 3NaOH = C_3H_5(OH)_3 + 3C_{17}H_{35}\text{-}COONa.$$

Das in Wasser lösliche fettsaure Alkali heifst Seife. Die Verseifung vollzieht sich auch mit Erdalkalien, Bleioxyd und anderen Basen, wobei die in Wasser unlöslichen fettsauren Kalk- und Bleisalze entstehen; kohlensaure Alkalien und Ätzammoniak verseifen beim Kochen nicht.

Die Fette dienen in erster Linie als Nahrungsmittel, sodann für Seife, Stearinkerzen, Schmiermittel und Firnisse.

Gewinnung.

A. Die festen Fette des Tierreichs, z. B. der Talg, werden gewonnen durch Ausschmelzen aus dem einschliefsenden Bindegewebe, entweder durch trockenes Schmelzen nach voraufgegangenem Zerkleinern, oder durch Ausschmelzen mit gespanntem Dampf; je niedriger die Temperatur des Ausschmelzens, desto weniger werden die Fette durch mitgelöste Zersetzungsprodukte der Bindgewebe etc. verunreinigt. Man schöpft die leichten geschmolzenen Fette von den „Grieben", bezw. von der wässerigen Flüssigkeit ab, und reinigt, wenn nötig, durch Umschmelzen mit Salzwasser, auch mit verdünnter Schwefelsäure, welche die Fette selbst nicht angreift.

B. Die fetten Öle des Pflanzenreichs werden aus den Pflanzensamen, z. B. Rübsamen, Lein, Mohn, Sesam, gewonnen durch Auspressen. Man öffnet die Samenkörner durch Zerreifsen zwischen glatten, mit verschiedenen Geschwindigkeiten laufenden Gufseisenwalzen, dann auf Kollergängen (Zermahlen würde die Ausbeute an Öl vermindern), prefst zwischen Tüchern aus Wolle oder Kamelhaaren hydraulisch bei 150—200 Atm. warm aus, zerkleinert die Prefskucken und prefst noch ein zweites Mal. Die besten Prefseinrichtungen liefert England, welches neben Marseille die bedeutendste Ölindustrie besitzt; die Pressen liefern bei 40 $^0/_0$ Ölgehalt 26 $^0/_0$ bei der ersten, und 7 $^0/_0$ bei der zweiten Pressung, sodafs nur 7 $^0/_0$ in den Rückständen bleiben.

Das Rohöl wird zur Entfernung suspendierter Stoffe durch Beutel filtriert; um es von den gelösten stickstoffhaltigen Beimengungen zu befreien, raffiniert man es meist durch Digerieren mit 1—2 $^0/_0$ konz. Schwefelsäure, welche die Beimengungen verharzt und löst; bei unvorsichtigem Behandeln kann auch das Öl z. T. verseift werden. Man ent-

fernt die Säuren durch Waschen mit Wasser und Sodalösung und filtriert zuletzt durch Werg. — Die ölhaltigen Prefskuchen, die „Ölkuchen“, sind als öl- und stickstoffhaltiges Viehfutter sehr geschätzt:

C. Ölkuchen, wo sie schlecht verkäuflich sind, Olivenprefslinge, Palmkerne und Knochen werden mit Lösungsmitteln, Benzin oder Schwefelkohlenstoff, entfettet. Diese von Deifs um 1855 ins Leben gerufene Industrie liefert die Fette nicht ganz frei vom Geruch der Lösungsmittel, so dafs sie nicht für Speisezwecke, sondern nur für Seifen und Kerzen brauchbar sind; die Lösungsmittel müssen sehr gut gereinigt sein, so dafs sie vom Fett, möglichst ohne Geruch zu hinterlassen, wieder abdestilliert werden können.

Der Schwefelkohlenstoff CS_2, von 46° Siedep. und 1,293 spez. Gew., farblos, chloroformartig riechend, enthält, wenn unrein, übelriechende schwefelhaltige Beimengungen, von denen er jetzt aber durch Destillation über Natron, zuletzt über frischen Pflanzenölen, welche die übelriechenden Stoffe härtnäckig zurückhalten, vollständig befreit wird; an der Luft färbt er sich gelblich. Er hat den Übelstand, sehr feuergefährlich zu sein; sein Dampf entzündet sich an Metallflächen, welche über 150° heifs sind, so dafs ein heifses Dampfrohr oder ein heifs gelaufenes Lager Explosionen verursachen kann und wiederholt hervorgerufen hat. Petroleumbenzin von 80—120° Siedep. (S. 300) ist viel weniger feuergefährlich, auch billiger und hat den CS_2 mehr und mehr verdrängt; indessen lösen sich verharzte Fette, selbst altes Palmkernöl in CS_2 weit leichter als in Benzin. Neuerdings hat man die nach Grillo und Schröder dargestellte flüssige Schweflige Säure (S. 46) mit Erfolg zur Extraktion von Fetten herangezogen. Äther und Chloroform sind zu teuer.

Man unterscheidet kalte Extraktion mittels der kalten Flüssigkeit, und Dampfextraktion mittels des dampfförmigen Lösungsmittels.

Zu analytischen Fettuntersuchungen dient der Extraktionsapparat von Soxhlet Fig. 104. Im Rohre a, welches bei f geschlossen ist, befindet sich der auszuziehende Stoff, z. B. zerkleinerter Leinsamen; im Kolben b wird Äther, Benzin etc. zum Sieden erhitzt, der Dampf steigt durch c nach dem Kühler d, wo er verdichtet wird, so dafs die Flüssigkeit auf a herabtropft. Wenn diese bis zur oberen Biegung des Rohres e gestiegen ist, zieht dieses heberartig das Lösungsmittel mit dem aufgelösten Fett in das Kölbchen herab, und das Spiel beginnt von neuem, bis der Inhalt von a entfettet ist. Das Fett bleibt beim Abdestillieren des Lösungsmittels in b zurück.

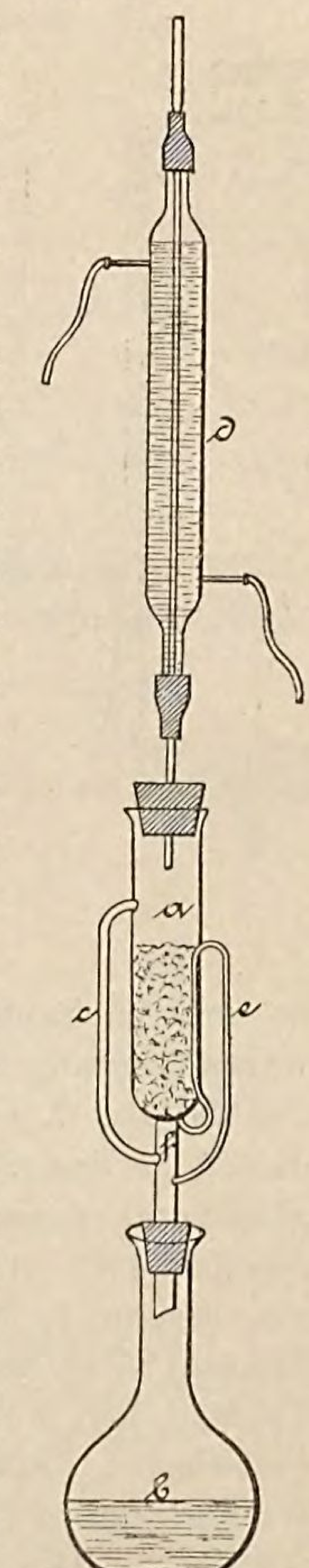


Fig. 104.

Zur Entfettung von Olivenprefslingen in Italien und Südfrankreich, und von Palmkernen in Marseille und Harburg dienen z. B. mehrere mit einander verbundene eiserne Cylinder, mit den zu entfettenden Stoffen gefüllt, welche früher von flüssigem Schwefelkohlenstoff (jetzt Benzin?) unter Anreicherung desselben zu Fett, systematisch durchflossen werden; zur Wiedergewinnung des hängen bleibenden Lösungsmittels kann in jeden Cylinder Wasserdampf geleitet werden.

Zur Entfettung der Knochen dient jetzt allgemein Benzin, seitdem Seltsam (1879) überhitzten Benzindampf dazu angewandt hat. Einen sehr verbreiteten Knochenentfettungsapparat von Berliner in Ohlau zeigen Fig. 105 und 106. Die beiden eisernen Cylinder A und A_1 werden abwechselnd durch m mit lufttrockenen, nicht zerkleinerten Knochen gefüllt, bis zum Siebboden n;

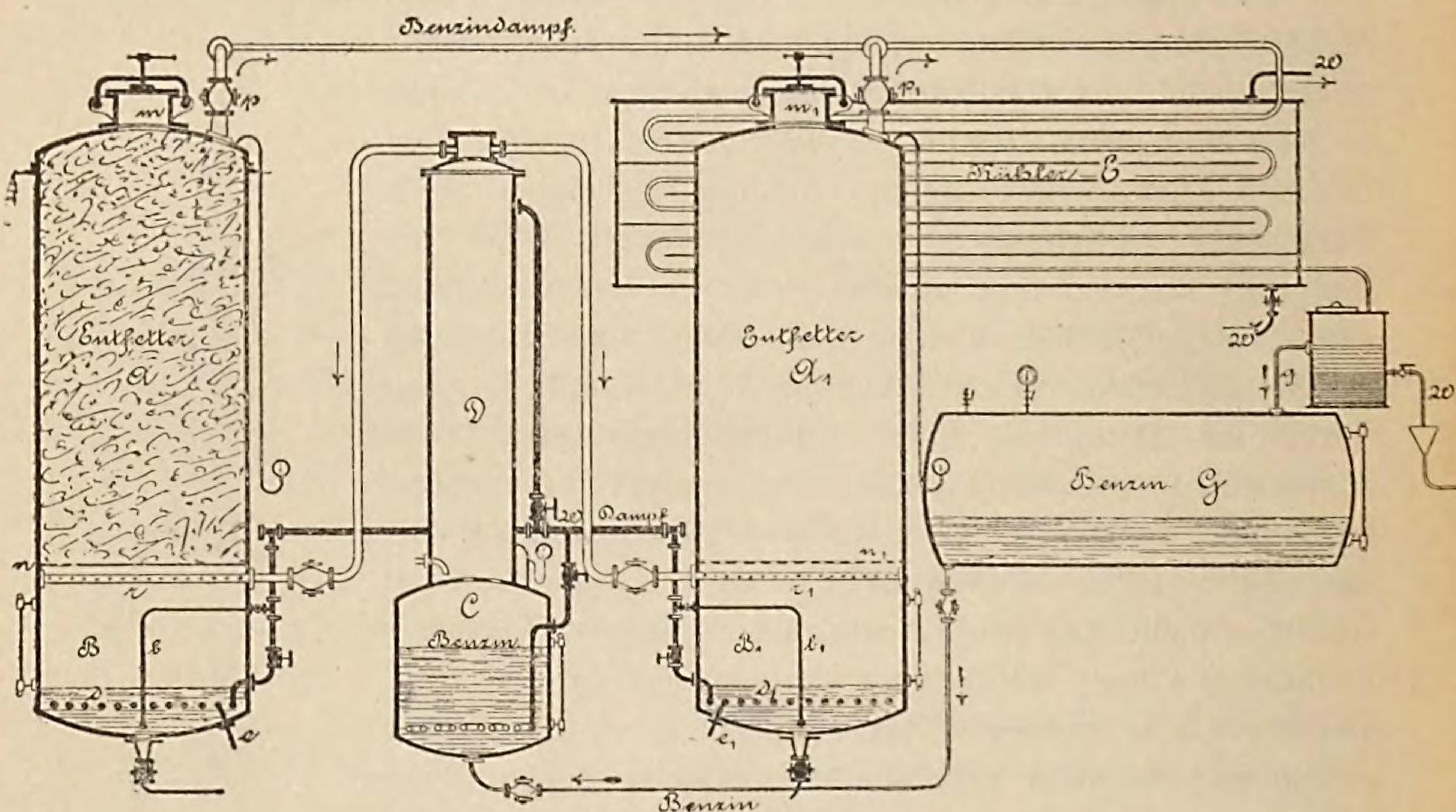


Fig. 105.

im unteren Raume B liegt eine geschlossene Dampfschlange d mit Kondenswasserableitung e und eine Brause b für frei austretenden Dampf. In der Benzinblase C wird Benzin durch Dampf zum Sieden erhitzt und die Benzindämpfe in dem Röhrenüberhitzer D, dessen Einrichtung Fig. 106 zeigt, durch gespannten Dampf von 3—4 Atm. auf über 120° überhitzt. Diese überhitzten Benzindämpfe treten aus den Öffnungen des Rohres r unten in den Entfetter ein, steigen in dem Entfetter empor und fliefsen, zum Teil verdichtet, fettbeladen herab und sammeln sich in B an, zum Teil entweichen sie dampfförmig durch p, und werden im Kühler E gleichzeitig mit dem aus den Knochen ausgetriebenen Wasser verdichtet. Das Überhitzen der Benzindämpfe ist notwendig, um die Knochen zu trocknen und das Eindringen des Benzins zu ermöglichen. Die in B sich sammelnde Benzinlösung wird ebenfalls zum Sieden erhitzt, so dafs verhältnismäfsig wenig Benzin zur Fntfettung erforderlich ist.

Wenn kein Wasser mehr übergeht, ist die Entfettung vollendet. Man treibt nun mit direktem, aus der Brause b strömendem Dampf den Rest des Benzins aus dem Fett in B und das noch den Knochen anhängende über. Im Wasserscheider F sammeln sich Benzin und Wasser, letzteres fliefst bei W, ersteres bei g ununterbrochen ab; das Benzin gelangt in den Behälter G und von da in die tiefer stehende Blase C.

Die Ausbeute an Knochenfett beträgt 6 bis 7%, gegenüber 2—4% bei dem früher üblichen Auskochen mit Wasser. — Die zurückbleibenden Knochen sind trocken und geben, gepulvert, das als Dünger wertvolle stickstoffhaltige Knochenmehl, vgl. S. 153.

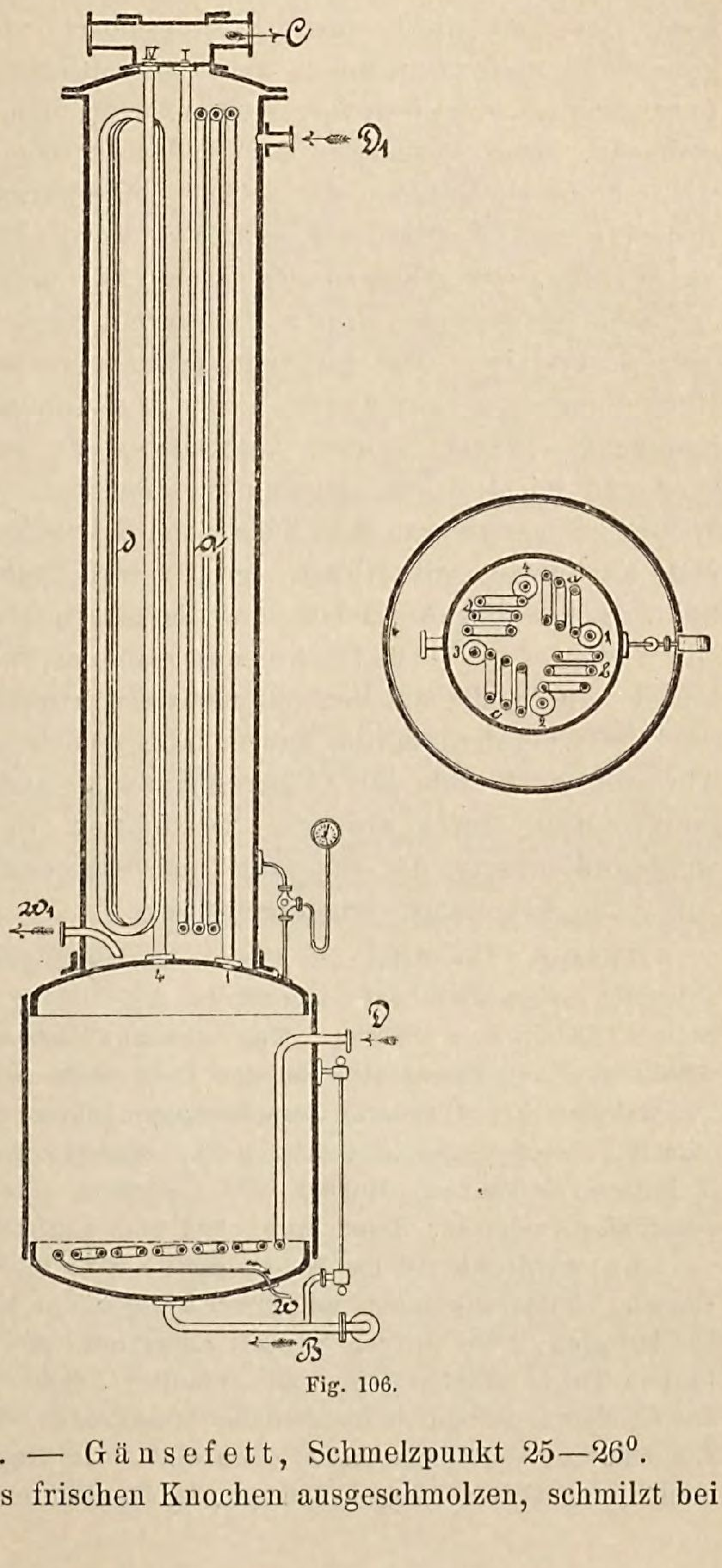


Fig. 106.

Eigenschaften der Fette.

A. Tierfette.

Talg oder Unschlitt nennt man das feste Fett des Rindes und des Schafes; Hammeltalg schmilzt frisch bei 50 bis 51°, Rindertalg bei 45 bis 46°, beide enthalten fast nur Tristearin, Tripalmitin und Trioleïn, Rindertalg 40—46% Trioleïn. — Schweinefett, von salbenartiger Konsistenz, Schmelzp. 26—42°, enthält 65 bis 70% Trioleïn; es wird leicht ranzig und färbt sich gelb. Kommt in grofsen Mengen aus N.-Amerika, meist mit Baumwollsaatöl verfälscht. — Gänsefett, Schmelzpunkt 25—26°.

Knochenfett, aus frischen Knochen ausgeschmolzen, schmilzt bei

21—22°; das mit Benzin aus alten Knochen gewonnene ist braun und übelriechend und enthält Kalkseifen und freie Fettsäuren. — Klauenfett, auch Knochenöl genannt, stammt aus Klauen und ist flüssig; wird schwer ranzig. — Kammfett liefern die Pferde der Abdeckereien.

Wollfett (Suinter). Aus der rohen Schafwolle, welche reich an Fetten, Estern des Cholesterins und fettsaurem Kali ist (vgl. S. 123), kann das Fett nicht durch Lösungsmittel wie Benzin oder Schwefelkohlenstoff entfernt werden, weil die Wollfaser den zum Abtreiben dieser Lösungsmittel erforderlichen Wasserdampf nicht verträgt. Man entfettet vielmehr, nach Auslaugen der Kalisalze, wie S. 123 mitgeteilt, durch wiederholtes Behandeln mit heifser Seifenlösung. Die Seifenwässer, mit suspendiertem Wollfett und Schmutz, werden mit Schwefelsäure gefällt; das Wollfett, wesentlich ein Gemisch von Cholesterinestern und den aus der Seife stammenden freien Fettsäuren, wird durch Schmelzen und Filtrieren gereinigt. Das für Seife schlecht verwertbare Wollfett dient zur Herstellung von Lanolin, einer aus Cholesterinestern (und Wasser) bestehenden Salbe, welche, beständiger als die Glyceride, nicht ranzig wird und leicht in die Hautporen eindringt. Man gewinnt es aus den Wollwaschwässern vor dem Zusatz von Schwefelsäure durch Centrifugieren und Auskneten mit Wasser oder durch Fällen der Waschwässer mit Chlorcalcium und Ausziehen der Cholesterinester aus dem Niederschlage mit Aceton. — Walkfett nennt man das, wesentlich aus freien Fettsäuren bestehende, aus den seifenhaltigen Abwässern der Tuch-Walkereien (und Wäschereien) mittels Säuren abgeschiedene Fett. Man fällt solche Abwässer auch wohl mit Chlorcalciumlauge und stellt aus dem rohen fettsauren Kalk durch trockene Destillation Leuchtgas her. — Ebenso werden die Fette der Putzwolle und -Baumwolle durch Schleudern und Ausziehen mit Benzin wiedergewonnen.

Thrane. Die Fette der Fische, Thrane genannt, sind meist flüssig; sie enthalten neben Oleïn das Glycerid der mit Ölsäure homologen Physetölsäure $C_{15}H_{29}$-COOH, u. a. Säuren. Man gewinnt Thrane in grofsen Massen durch Auskochen von Fischresten in den Fischereien mit Wasser, übelriechend von Trimethylamin und anderen Zersetzungsprodukten des Fischfleisches. Unter 0° scheiden sie oft festen Fischtalg ab. Enorme Massen Thran liefern die Wale (1 Potwal 75 Tonnen), Robben und Walrosse. Sie werden auf Schmierseifen verarbeitet, auch zur Beleuchtung und zum Einfetten von Leder benutzt.

Leberthran (Oleum jecoris aselli) wird in Norwegen aus der Leber des Dorsch (Asellus) gewonnen, mit dessen Fang sich in Europa über 100000 Menschen beschäftigen; 1890 wurden 80000 t Leberthran gewonnen. Der stark riechende braune Thran stammt aus halb gefaulter Leber, der helle „Dampfthran“ ist aus frischer Leber durch Wasserdampf ausgezogen. Er ist wegen seines geringen Jodgehaltes (0,03% und mehr) offizinell. — Im Kopf des Potwales befindet sich in flüssigen Fetten gelöst Walrat, in der Kälte auskrystallisierend; derselbe

ist kein Glycerid, sondern Palmitinsäure-Cetylester $C_{15}H_{31}$-COO-$C_{16}H_{33}$ von 49° Schmelzp., krystallisiert in glänzenden farblosen Blättern und dient in England zur Herstellung von Luxus- und Normalkerzen.

B. Pflanzenfette, a) flüssige.

Olivenöl, Provenceröl, Baumöl, wegen seiner Geschmacklosigkeit als Speiseöl geschätzt, wird seit den ältesten Zeiten in Südeuropa und im Orient gewonnen; der Ölbaum galt den Griechen als Geschenk der Minerva und als Sinnbild des Friedens. Die Olive, deren Fruchtfleisch mit 20—60% Öl getränkt ist, wird kalt geprefst und mit Wasser auf Kollergängen ausgewaschen; die erste Pressung giebt das feinste Öl (Jungfernöl). Aus den Prefsrückständen (sanza) werden durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff (Benzin) die „Sulfuröle" für Seifen gewonnen. Oliven, welche vor dem Auspressen einen Gärungsprozefs durchgemacht haben, geben das freie Säuren enthaltende Türkischrotöl (Tournantöl). Olivenöl hat das spez. Gew. 0,915 – 0,918 bei 15°, erstarrt schon über 0° teilweise und enthält ca. 70% Triolein und etwas Linolein.

Olivenkernöl, aus den Olivenkernen mit Lösungsmitteln ausgezogen, hat keine grofse Bedeutung. — Rüböl aus dem Samen von Rübsen, Raps und Feldkohl, ist eins der gewöhnlichsten Öle des Inlandes, als Schmiermittel, als billigstes Speiseöl und vor der Einführung des Erdöles, allgemein als Leuchtöl benutzt; heute brennt man es noch z. B. in den Grubenlampen und in den Lampen der Eisenbahnschaffner. — Mandelöl, aus bitteren Mandeln und Pfirsichkernen, zum Unterschied vom flüchtigen Bittermandelöl fettes Mandelöl genannt. — Sesamöl, von Sesamum indicum, als billigeres Speiseöl sehr gebräuchlich. — Baumwollsaatöl, Cottonöl, vom Samen der Baumwolle, ein wichtiges Erzeugnis Nord-Amerikas, für Schmierseifen. — Erdnufsöl von der tropischen Erdnufs. — Ricinusöl, von Ricinus communis, enthält neben Stearin und Palmitin das Glycerid der Ricinusölsäure (Oxyölsäure) $C_{17}H_{33}O$-COOH, ist mit abs. Alkohol in jedem Verhältnis mischbar und kalt verseifbar; es dient vorzugsweise für Türkischrotöl und offizinelle Zwecke.

b) Feste Pflanzenfette.

Kokosfett. Die Kokosnufs, die Frucht der tropischen Kokospalme (Kamerun), enthält in einem faserigen Gewebe, woraus Matten gefertigt werden, eine Steinfrucht mit Kokosmilch und fleischigem Inhalt; letzterer, „Coprah" genannt, ist mit Fett getränkt und wird z. T. in Europa (Harburg) durch Benzin entfettet. Das Kokosfett besteht im Wesentlichen aus den Glyceriden der Laurinsäure, $C_{11}H_{23}$-COOH (Schmelzp. 43,6°), Myristinsäure, $C_{13}H_{27}$-COOH (Schmelzp. 53,8°), Palmitinsäure und flüchtiger Fettsäuren; es schmilzt bei 20—28°, riecht unangenehm und ist ausgezeichnet vor anderen Fetten durch die Eigenschaft, schon in der Kälte von konz. Natronlauge verseift zu werden. — Palmfett aus dem Fruchtfleisch der kleinen Früchte der Ölpalmen (West- und Ostafrika),

besteht wesentlich aus Tripalmitin, Trioleïn und (auch frisch) freien Fettsäuren. Das stark gebräunte, angenehm riechende, meist von den Eingeborenen gewonnene, rohe Palmöl von 27—42,5° Schmelzp. wird durch Behandeln mit Kaliumbichromat und Salzsäure oder durch Erhitzen auf 200° gebleicht. — Palmkernöl, richtiger -fett, aus den Steinnüssen der Ölpalmfrüchte, seit den 60er Jahren in grofsen Massen in Marseille und Harburg (Noblé und Thörl) früher mit Schwefelkohlenstoff, jetzt mit Benzin extrahiert, enthält wie Kokosfett viel Laurinsäure und ist, wie dies, durch kalte konz. Natronlauge verseifbar. Harburg gewinnt aus 50000 t Palmkernen jährlich 20000 t Öl.

Kakaobutter aus Kakaobohnen. — Muskatbutter aus Muskatnufs. — Chinesischer Talg aus dem Samen des chinesischen Talgbaumes, und Japanwachs aus den Früchten japanischer Sumacharten (Schmelzp. 51°) sind reich an Palmitin.

C. Trocknende Öle. Firnis.

Einige Pflanzenöle, namentlich **Leinöl**, vom Samen des Flachses, *linum usitatissimum*, weniger stark auch Hanföl, Nufsöl, Mohnöl und Sonnenblumenöl haben die Eigenschaft, an der Luft zu einem durchsichtigen Harz einzutrocknen, was sie von der Verwendung als Schmiermittel vollständig ausschliefst, dagegen für Firnisse geeignet macht. Das Leinöl enthält, neben etwa 20% festen Glyceriden (Stearin, Palmitin etc.), die Glyceride mehrerer sehr wasserstoffarmer flüssiger Säuren, so der Linolsäure, $C_{17}H_{31}$-COOH, und Linolensäure, $C_{17}H_{29}$-COOH, welche sich an der Luft unter reichlicher Sauerstoffaufnahme in Oxysäuren, schliefslich in amorphes festes „Linoxyn" verwandeln, worin u. a. eine Tetraoxystearinsäure enthalten ist. Das Trocknen des Leinöls wird beschleunigt durch Kochen, wodurch es zum Syrup, ja bis zur fadenziehenden Gallerte verdickt werden kann; noch mehr durch Kochen mit Mennige oder Bleiglätte oder mit borsaurem Maganoxydul (mit Zinkoxyd nur sehr wenig), welche das Leinöl z. T. verseifen. Das im Leinöl lösliche „leinölsaure" Blei und Manganoxydul leiten die Sauerstoffnahme ein und beschleunigen sie wesentlich.

Das für sich allein gekochte, mehr oder weniger verdickte Leinöl dient für Buchdrucker- und Steindruckfarben, für Schwarzdruck mit Rufs (Lampenrufs, Gasrufs, Ölrufs), für Buntdrucke mit Chromgelb, Ocker, Krapplack, Eosinlack und anderen festen Erd- und Lackfarben vermengt. Die Druckfarben dürfen beim Druck nicht auslaufen, keine fettigen Ränder geben und sollen rasch trocknen.

Das mit Metalloxyden gekochte Leinöl heifst Firnis und dient, mit oder ohne zugemengten Farbstoff, zu Ölanstrichen in der Zimmermalerei, zu Ölfarben in der Kunstmalerei (dazu meist Mohnöl), zum „Firnissen", d. i. zum Überziehen von Möbel, Gemälden etc. mit einer

durchsichtigen, glänzenden, elastischen, harten, luft- und wasserdichten und ziemlich wetterbeständigen Haut. Die „Ölfirnisse" sind haltbarer als die durch Lösen von Harzen in Terpentinöl (Benzin, Alkohol) hergestellten „Lackfirnisse" (Terpentinöl-, Weingeistfirnisse) oder „Lacke". Die mit Bleioxyden hergestellten Firnisse dunkeln nach, durch das allmählich gebildete Schwefelblei (alte Ölgemälde); die mit Manganpräparaten hergestellten nicht, weshalb die letzteren vorzuziehen sind; auch giebt 1 % Manganoxydul denselben Effekt wie mehrere Prozente Bleioxyd. Ein zu rasch trocknender Firnis wird spröde. Leinölsaures Blei und Manganoxydul, oder ihre Lösungen in Leinöl oder Terpentinöl heifsen Siccative, man verwendet sie als Zusatz zu nicht gekochtem Leinöl und Ölfarben unmittelbar vor dem Gebrauch.

Ölkitte sind Gemische von Leinölfirnis mit festen Stoffen, Glaserkitt z. B. mit Schlemmkreide, welche an der Luft wasserdicht und ziemlich wetterfest erhärten. Wachstuch und Linoleum werden durch Überziehen von Zeugen mit Leinölfirnis hergestellt, letzteres unter Zusatz von Korkpulver, Harzen und anderen Stoffen; die Oxydation des Leinöls wird beschleunigt durch Behandeln mit Salpetersäure und heifser Luft.

D. Wachsarten.

Die Wachsarten sind physikalisch den Fetten ähnlich, bestehen aber nicht aus Glyceriden, sondern wie Walrat aus Estern einwertiger Alkohole.

Das Bienenwachs wird von den Bienen wahrscheinlich fertig gebildet als Blütenstaub mit den behaarten Beinen gesammelt, verzehrt und nach dem Durchgang durch den Organismus zum Bau der Waben verwendet. Das gelbe Rohwachs wird gereinigt durch Umschmelzen und durch Bleichen; letzteres geschieht durch Sonnenbleiche des in Bänder ausgewalzten, mit Wasser besprengten Wachses (Lüneburg, Celle); auch Wasserstoffsuperoxyd bleicht gut; Chlor tritt in das Wachs ein, macht es spröder und entwickelt beim Brennen der Kerzen Salzsäure. Weifses Bienenwachs, von 0,965—0,975 spez. Gew. und 63—64° Schmelzpunkt, ist kalt spröde, warm aber sehr plastisch und schweifsbar. Es besteht hauptsächlich aus Palmitinsäure-Myricylester, $C_{15}H_{31}$-$COOC_{30}H_{61}$, und Cerotinsäure $C_{26}H_{53}$-COOH und homologen Verbindungen, ist in Äther leicht löslich und wird durch alkoholisches Kali leicht verseift. Bienenwachs ist noch weniger brüchig als Ceresin, S. 307, und plastischer, ohne klebrig zu sein. Es ist der geeignetste Stoff zum Wächsen von Parkett und Möbeln, zum Glänzendmachen von Tapeten und Zeugen; sein Preis ist $2^1/_2$mal höher als der des Ceresins. — Viel Bienenwachs kommt aus den Tropen.

Carnaubawachs ist der Überzug der Blätter der brasilianischen Wachspalme und besteht wesentlich aus Cerotinsäure-Cerylester. Schmelzpunkt 84°.

Milch und Butter.

Litt.: Kirchner, Molkereiwirtschaft 1886.

Die Gewinnung von Milch und Butter ist zum Teil zu einer landwirtschaftlichen Industrie geworden, seitdem die Landwirte sich zur rationelleren Verwertung der Milchprodukte mehr und mehr zu Genossenschaftsmolkereien vereinigen.

Die Milch ist ein wichtiges Nahrungsmittel, welches sämtliche Nährstoffe enthält, namentlich für Kinder. Kuh- und Frauenmilch enthalten im Mittel:

	Kuhmilch	Frauenmilch
Fett	3,7 %	3,9 %
	(unterste Grenze 2,4 %)	
Milchzucker	4,8	6,0
Eiweifs (Caseïn)	3,4	2,5
Salze (wesentlich PO_4K_2H, Kalk, NaCl)	0,7	0,5

Der wertvollste Bestandteil der Kuhmilch ist das Fett, die Butter; die Milch wird in den Molkereien meist nur nach dem Gehalt an Fett bezahlt. Die Kuhmilch enthält im Mittel weniger Milchzucker und mehr Eiweifs als Frauenmilch, erstere ist schwerer verdaulich als letztere infolge anderer Beschaffenheit und gröfserer Menge der Eiweifsstoffe; von kranken Tieren oder nicht frisch genossen, kann sie Krankheitserreger verbreiten, da sie eine sehr günstige Nährflüssigkeit für Bakterien ist.

Die Milch reagiert neutral; sie enthält die Salze und den Milchzucker gelöst, das Eiweifs, gröfstenteils Caseïn, in halb gelöstem gequollenem Zustande, daneben etwas Albumin und peptonartige, noch wenig untersuchte Eiweifsstoffe. Das Butterfett, in feinen Tröpfchen suspendiert, verursacht im wesentlichen die Trübung; dasselbe läfst sich der Milch durch Schütteln mit Äther nicht unmittelbar entziehen, vermutlich wegen der die Fetttröpfchen umhüllenden Caseïnflüssigkeit, leicht aber nach Zusatz von etwas Alkali.

Beim Stehen der Milch scheidet sich das Fett als „Rahm“ oben ab; alsbald wird die Milch sauer, indem sich Milchsäurebakterien in der Milch entwickeln und einen Teil des Zuckers in Milchsäure umsetzen; gleichzeitig gesteht die Milch zu dicker Gallerte von ausgefälltem Caseïn. Bei einem bestimmten Grad der Säuerung hört die weitere Säurebildung auf. Die Säuerung wird verzögert durch Abkühlen auf 0° oder durch Aufkochen, schon durch Pasteurisieren, d. h. Erwärmen auf 60°, oder durch Zusatz von Salicylsäure und anderen antiseptischen Stoffen; dauernd haltbar und pilzfrei wird die Milch durch „Sterilisieren“, Kochen in luftdicht schliefsenden Flaschen nach Soxhlet u. a., was namentlich für

die Ernährung der Säuglinge von grofser Wichtigkeit ist. Das Caseïn der Milch wird auch gefällt durch Zusatz von Essigsäure oder anderen Säuren; oder ohne Säure durch Lab, d. i. das Ferment der inneren Magenschleimhaut, welches als getrockneter und gepulverter Kälber- oder Schweinemagen, oder als kalter wässeriger mit Glycerin und Borsäure haltbar gemachter Magenauszug in den Handel kommt; eine Spur Lab vermag aus grofsen Mengen schwach erwärmter Milch das Caseïn auszufällen.

Verarbeitung der Milch. Die nicht als solche genossene, oder durch Eindampfen im Vakuum mit und ohne Zusatz von Zucker „kondensierte" Milch wird auf Butter oder Käse oder auf beides verarbeitet; die von Butter und Caseïn getrennten Laugen, die „sauren" oder „süfsen Molken", werden als Viehfutter verwertet, letztere auch auf Milchzucker verarbeitet.

Butter. Die kleineren Landwirte gewinnen die Butter nach dem „Sauerverfahren", durch Stehenlassen der Milch in kühlen Räumen,

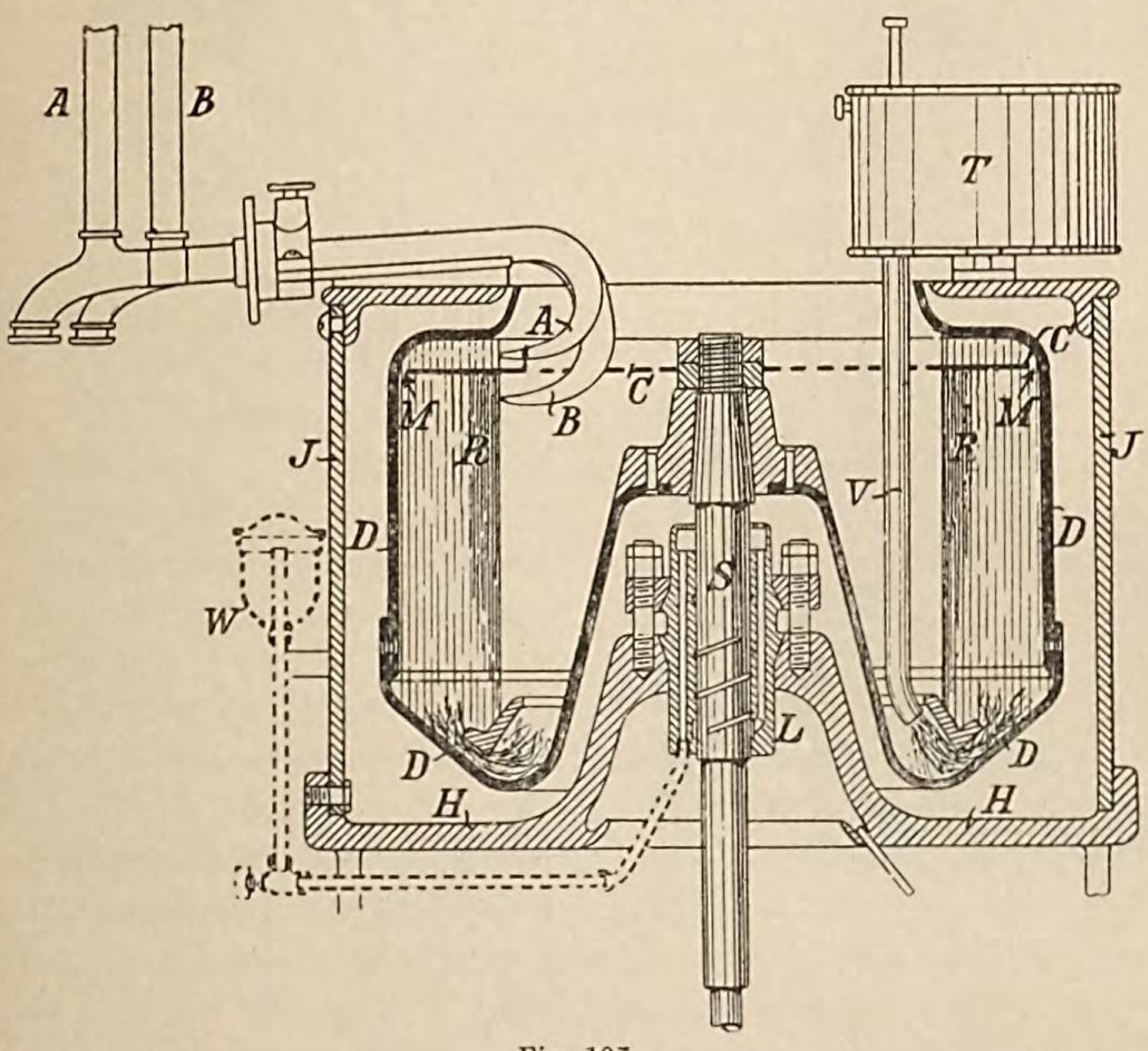


Fig. 107.

besser mit Anwendung von Eiskühlung; sobald die Milch sauer und dick geworden ist, hört die Aasscheidung von Rahm auf. Statt dieses früher allgemein üblichen Sauerverfahrens wird heute in gröfseren Betrieben nach dem „Süfsverfahren" das Fett in Centrifugen abgeschleudert, wodurch die „Vollmilch" (spez. Gew. 1,029 bis 1,034) in leichteren Rahm

und in schwerere „Magermilch“ (spez. Gew. 1,032—1,037) oder „Halbmilch“ zerlegt wird. Die süfse Magermilch ist erheblich wertvoller als die Sauermilch.

In der „Schälcentrifuge“ von Burmeister u. Wain (Fig. 107)[1]), welche 3000—4000 Drehungen in 1 Min. macht, fliefst die auf 30° erwärmte Vollmilch durch Rohr V unten in die verzinnte Stahltrommel ein, und strömt an der Trommelwand D nach oben, sich in einen inneren Ring von Rahm R und einen äufseren von Magermilch M sondernd; der Rahm wird durch das Schälrohr B

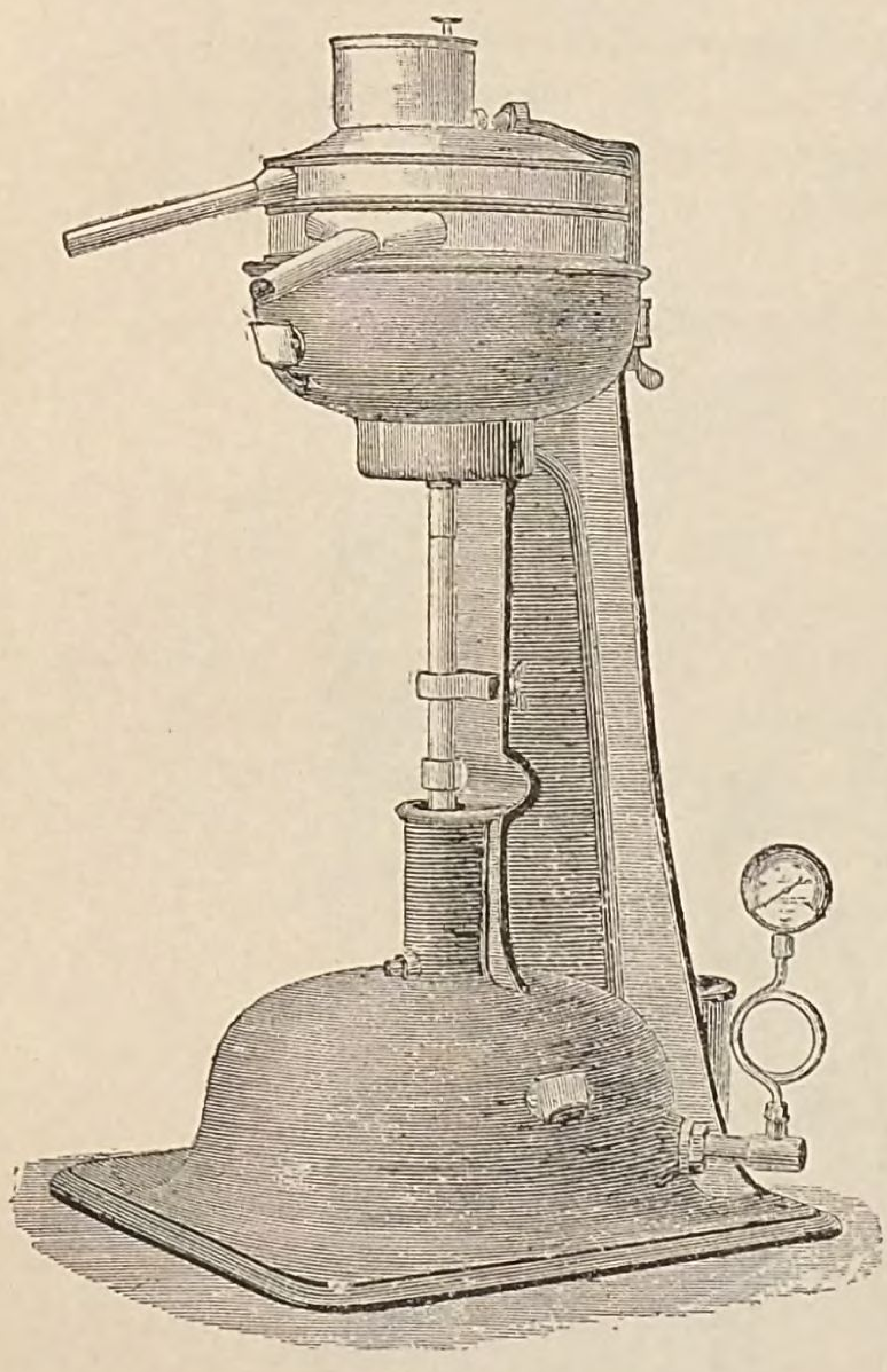


Fig. 108.

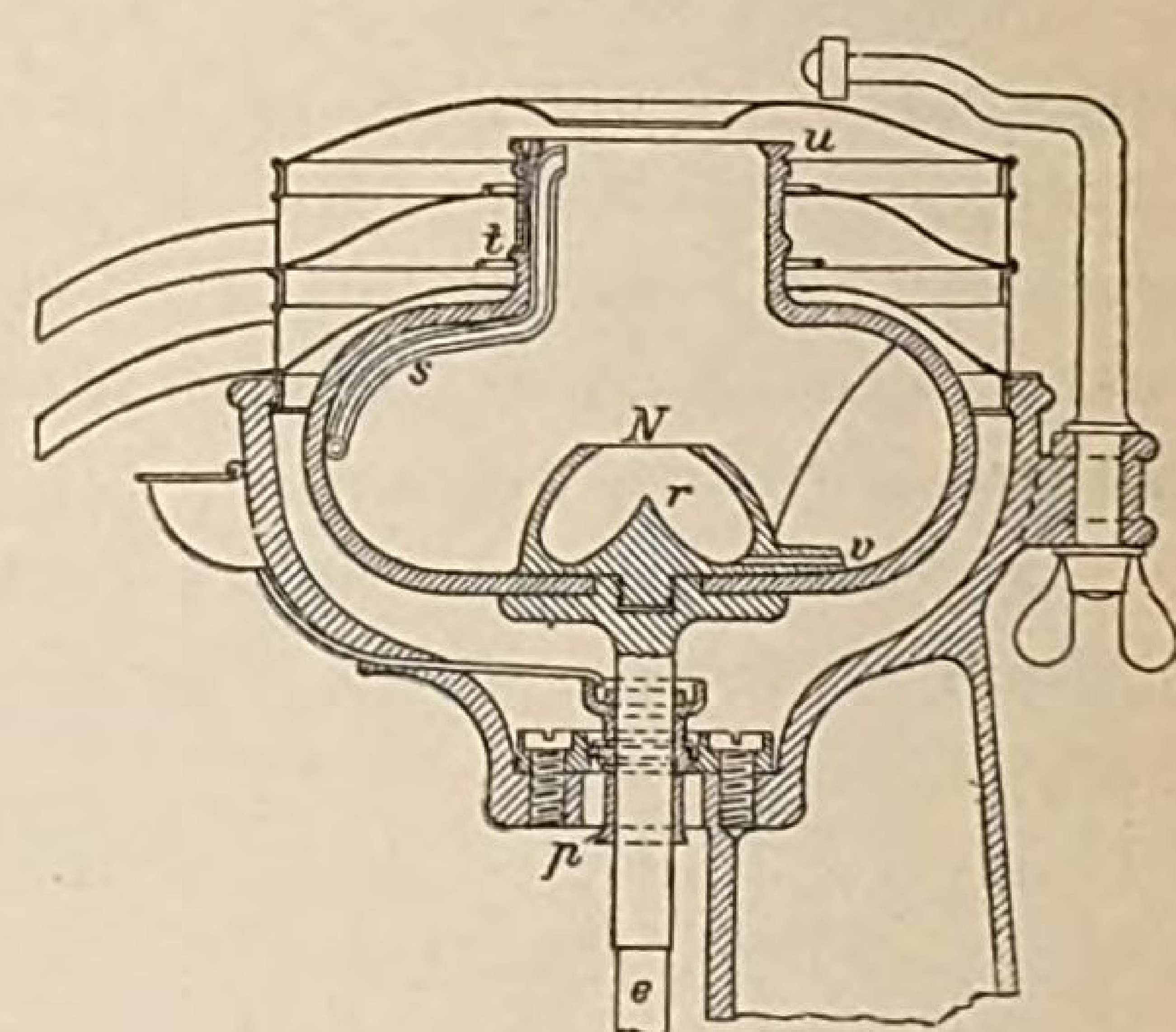


Fig. 109.

abgeführt, während die Magermilch, um einen kreisförmigen Scheibenkranz C nach oben tretend, durch das Schälrohr A ausfliefst. Der Betrieb ist ununterbrochen; je langsamer die Milch einfliefst und je weniger tief die Schälrohre eintauchen, um so vollständiger ist die Trennung; eine Regulierung kann während des Betriebes erfolgen. Der Separator von de Laval, Fig. 108 und 109, macht 6000 Drehungen und wird deshalb in kleineren Dimensionen gebaut; die Magermilch fliefst durch Rohr s und t nach aufsen, der Rahm über den oberen Rand der Trommel ab; die Regulierung geschieht durch eine Schraube bei t, nur bei stillstehendem Separator. Der Antrieb kann durch eine Dampfturbine am Fufs der Trommelachse erfolgen. Die Milchcentrifugen müssen sehr ruhig gehen, damit hier noch kein Verbuttern des Rahmes stattfindet.

[1]) Neues Modell (1891) nach Meitteilungen von H. C. Petersen & Co. in Kopenhagen.

Der Rahm, etwa 30 - 40 % Butterfett enthaltend, wird verbuttert, d. h. die Fetttröpfchen werden durch Schlagen zu Klümpchen vereinigt und von der umhüllenden Caseïnflüssigkeit, der „Buttermilch“ getrennt, was am besten bei schwacher Säuerung und bei 15° C. gelingt; dabei werden die flüssigen Fetttröpfchen teilweise fest. Die noch beigemengte Buttermilch wird durch Kneten mit Wasser weiter entfernt; je vollständiger, um so haltbarer ist die Butter, denn die Eiweifsstoffe wirken fermentartig und machen die Butter bald ranzig unter Abspaltung von Fettsäuren. Ganz reines Butterfett ist, wie alle Fette, sehr haltbar, ein solches ist die ausgelassene „Schmelzbutter“, welche aber an Wohlgeschmack viel eingebüfst hat. Durch Salzen wird die Haltbarkeit erhöht. Farblose Winterbutter wird mit Möhrensaft, Orlean, Curcuma und anderen Farbstoffen gefärbt. Gute frische Butter enthält, ungesalzen, im Mittel 82,5 % Fett, 0,8 Caseïn, 2,0 Milchzucker, 0,2 Salze und 14,5 Wasser; gesalzene enthält 2—3 % NaCl. Den hohen Wert verdankt die Butter ihrem von geringen Beimengungen (Buttersäureestern etc.) herrührenden Aroma und ihrer leichten Verdaulichkeit.

Reines Butterfett enthält etwa 56 % Stearin und Palmitin, 36 % Oleïn, 8 % Butyrin nebst Caproïn, Caprylin etc.; durch seinen hohen Gehalt an Buttersäure C_3H_7 - COOH unterscheidet es sich wesentlich von allen anderen Fetten. Sein Schmelzpunkt liegt im Mittel bei 31° (29—34°), der Erstarrungspunkt bei 20°; das spez. Gew. bei 15° ist 0,936—0,940. Fütterung der Kuh mit Rübenköpfen macht die Butter hart, mit Rapskuchen weich.

Käse. Das Caseïn heifst, frisch ausgefällt, „Quark“; es dient vorzugsweise zur Herstellung von Käse, d. i. ein peptonartiges Fäulnisprodukt des Caseïns, welches beim Liegen desselben an der Luft unter Mitwirkung von allerlei darin entwickelten Spalt- und Schimmelpilzen entsteht. Man unterscheidet „Sauermilchkäse“, wenn das Caseïn durch Säuerung, und „Süfsmilchkäse“, wenn dasselbe aus der süfsen Milch durch Lab gefällt ist; erstere sind meist fettarme „Magerkäse“, letztere „Fettkäse“, wenn die Fällung mit Lab ohne gleichzeitiges Entrahmen der Milch geschieht. Der Harzer Käse ist z. B. ein saurer Magerkäse, der harte Schweizer- und die besseren Weichkäse: Neufchateller, Ramadour etc. sind fette Süfsmilchkäse. Der „Zieger“ besteht vorwiegend aus dem Albumin der Milch, welches nach Entfernung des Fettes und des Caseïns aus den Molken durch Erhitzen zum Sieden ausgefällt wird. Caseïn wird durch Kochen nicht gefällt, bildet nur an der Oberfläche eine Haut. — Caseïn, frisch gefällt, wird auch, mit Kalk vermischt, als Kitt benutzt.

Die süfsen Molken werden in der Schweiz, noch mehr jetzt in den gröfseren Molkereien Nord-Deutschlands (Bolle in Berlin) auf Milchzucker verarbeitet. Man dampft in Vakuumkesseln zur Krystallisation ein, wäscht die sandigen Krystalle mit kaltem Wasser und krystallisiert mit Tierkohle um. Der Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, ist in kaltem Wasser schwer löslich, schmeckt wenig

süfs und wird als Zusatz zu Kuhmilch für Kindermilch und zum Versilbern auf nassem Wege angewendet.

Kunstbutter, Margarine. Auf Veranlassung Napoléons III. stellte zuerst Mège-Mouriès 1870 aus den leicht schmelzenden Bestandteilen des Ochsenfettes Kunstbutter her, welche jetzt in allen Ländern, namentlich in Nord-Amerika, ein allgemeines billiges Volksnahrungsmittel geworden ist. Bestes Ochsenfett, z. B. Nierenfett, wird ganz frisch bei möglichst niedriger Temperatur (45°) ausgeschmolzen, vom Gewebe sorgfältig getrennt, durch Salzwasser geklärt, in verzinnten Schalen bei 24° krystallisieren gelassen, und das Feste vom Flüssigen getrennt. Das Feste, „Stearin" oder „Prefstalg", geht als vorzüglicher Rohstoff in die Kerzenfabriken, das Flüssige, „Oleo-Margarine" genannt, welches bei gewöhnlicher Temperatur butterartig erstarrt, ist der Rohstoff für die Kunstbutter; es kommt in grofsen Mengen, von guter Beschaffenheit, aus Amerika nach Europa.

Mège-Mouriès wollte dem Oleomargarin das Butteraroma geben durch eine künstliche Verdauung, durch Zusammenbringen des aus den Geweben ausschmelzenden Ochsenfettes mit zerkleinerten Schweinemägen, etwas Salzsäure und Phosphaten; jetzt werden allgemein Aroma und Färbung einverleibt durch Zusammenbuttern des Oleomargarins mit Milch, und das Fehlende wohl mit Cumarin oder Buttersäureestern, sowie durch die Butterfarbstoffe (S. 325) ergänzt. Billigere Sorten Kunstbutter werden aus dem ganzen Ochsenfett und flüssigen Pflanzenölen, wie Olivenöl, Sesamöl, gemischt. Nach dem deutschen Reichsgesetz von 1887 darf Kunstbutter in Deutschland nur als „Margarine", und mit höchstens 4 % natürlichem Butterfett verkauft werden, ein Gesetz zum Schutz der reinen Naturbutter.

Bei gröfster Sauberkeit und Anwendung reinster Rohstoffe ist die Kunstbutter ein durchaus appetitliches und wertvolles Nahrungsmittel, vielleicht etwas schwerer verdaulich als Naturbutter.

Eine Butter des Pflanzenreichs ist die Mannheimer Kokosbutter, dieselbe besteht aus gereinigtem Kokosfett, dem man die übelriechenden freien Fettsäuren durch Alkohol entzogen hat. Für Kochzwecke allgemein beliebt und von strengen Vegetariern der tierischen Butter vorgezogen.

Butter ist ein höchst wichtiger Handelsartikel. Deutschland führt für etwa 22 Millionen Mk. Butter aus, noch mehr Dänemark, auch Belgien und Holland, während England für etwa 150 Millionen einführt.

Unterscheidung der Fette.

Die Unterscheidung der einander oft sehr ähnlichen Fette, namentlich in Gemischen, ist schwierig, ja häufig nicht möglich. Es kommen dabei folgende

Eigenschaften der Fette zu Hülfe, wobei die Butter meist eine Ausnahmestellung einnimmt. (Näheres: Benedikt, Analyse der Fette.)

1. Schmelz- und Erstarrungspunkt der Fette schwanken innerhalb weiter Grenzen und sind meist nicht scharf; schärfer sind die Schmelz- und Erstarrungspunkte der durch Verseifung abgeschiedenen Fettsäuregemische.

2. Spezifisches Gewicht. Für feste Fette kann man dasselbe im Wasserbade bei 100° mittels feiner Aräometer bestimmen. Dasselbe beträgt, bei 100°, auf Wasser von 15° berechnet, z. B. für

Rinderfett . . .	0,859—0,861
Olemargarin . .	0,859—0,860
Schweinefett . .	0,860—0,861
Butterfett . . .	0,866—0,868 (unter 0,865 niemals beobachtet).

3. Reichert-Meifsls Zahl giebt die Menge der im Fett enthaltenen, mit Wasserdampf flüchtigen Säuren an. Man verseift 5 g Fett im Kölbchen mit 2 g Kali und 50 ccm 70 prozentigem Alkohol, verdampft den Alkohol, löst in 100 ccm Wasser, versetzt mit 40 ccm Schwefelsäure (1:10), destilliert 110 ccm ab, filtriert und titriert mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge (Indicator Phenolphataleïn). Die Anzahl der verbrauchten ccm ist die Reichert-Meifslsche Zahl. Man verbraucht so für je 5 g

Butterfett	28,8 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge (Grenzen 24—32,8 ccm)
Rinderfett	0,5 ccm
Olivenöl	0,6 „
Sesamöl	0,7 „
Palmfett	1,0 „
Kokosfett	7,4 „

4. Hehners Zahl giebt die in Wasser unlöslichen Fettsäuren eines Fettes in Prozenten an. Man verseift wie unter 3, dampft ab, löst in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an, wäscht den erstarrten Fettsäurekuchen aus und wägt. 100 g Fett enthalten unslösliche Fettsäuren:

Kuhbutter	86,2—89, Mittel 87,5 g
Rinderfett	95,6 g
Schweinefett	96
Olivenöl	95,4
Mohnöl	95,4
Palmfett	95,6
Kokosfett	86,5

Allein das Kokosfett gleicht der Butter, infolge seines hohen Gehaltes an Laurinsäure und anderen niederen Fettsäuren.

5. Die Verseifungszahl nach Köttsdorffer giebt die Menge Kalihydrat in Grammen an, welche zur Verseifung von 1000 g Fett erforderlich ist; man ermittelt dieselbe leicht durch Verseifung mit überschüssiger titrierter Kalilauge bei Gegenwart von Alkohol, und Neutralisieren mit titrierter Säure. Reines Stearin wird nach der Gleichung verseift:

$$\underbrace{C_3H_5(O\text{-}C_{17}H_{35}\text{-}CO)_3}_{\text{Mol.-Gew. } 890} + \underbrace{3KOH}_{168} = 3C_{17}H_{35}\text{-}COOK + C_3H_5(OH)_3$$

890 Stearin erfordern also 168 KOH, oder:

1000 Stearin		188,8 KOH
„ Oleïn		190,0 „
„ Palmitin		206,2 „
„ Butyrin		556,3 „
1000 Butter	. . . im Mittel	227 (221,5—232,4) KOH
„ Rinderfett		198 KOH
„ Olivenöl		193 „
„ Palmfett		202 „
„ Kokosfett		255 „
„ Palmkernfett		257,6 „
„ Leinöl		193 „
„ Ricinusöl		180 „

6. Die Jodzahl von Hübl giebt die Aufnahmefähigkeit der Fette für Jod an, d. h. den Gehalt an ungesättigten Säuren, an Ölsäure, Leinölsäuren etc. Wenn die mit Chloroform verdünnten Fette mit einer Lösung von Jod bei Gegenwart von Quecksilberchlorid geschüttelt werden, nehmen sie für jedes fehlende Wasserstoffatom ein Atom Jod glatt auf, ähnlich wie Brom.

100 g Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, absorbieren	. . .	90 g Jod
Butter		31 „ „
Rinderfett		42 „ „
Olivenöl		82,8 „ „
Sesamöl		108 „ „
Palmfett		51 „ „
Kokosfett		9 „ „
Leinöl		170—175 „ „

7. Die Säurezahl, durch Titrieren des in Äther-Alkohol gelösten unverseiften Fettes mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge ermittelt, giebt den Gehalt an freien Säuren an.

8. Durch die Acetylzahl findet man den Gehalt an Oxysäuren, wenn man eine gröfsere Menge, durch Verseifung abgeschiedener Fettsäuren mit Essigsäureanhydrid acetyliert.

Seife.

Litt.: Deite, Seifenfabrikation 1887. Deite, Parfümerie- und Toiletteseifen, 1891.

Die Seife war schon zur Römerzeit bekannt (nach Plinius erfunden von den Galliern, benutzt als Salbenmaterial), spielte aber noch im Mittelalter keine grofse Rolle; sie ist erst seit Herstellung der Leblancsoda ein billiger und allgemeiner Gebrauchsartikel bei uns geworden. Der bekannte Ausspruch Liebigs, dafs der Kulturstand eines Volkes seinem Verbrauch an Seife entspreche, mag richtig sein, wenn er auf die moderne europäische Kultur beschränkt wird. Der Verbrauch ist mit der Ausdehnung der Zeugfärberei und Bleicherei, namentlich mit der Baumwolldruckerei seit Anfang dieses Jahrhunderts sehr gestiegen.

Von grofsem Einflufs auf die Seifenindustrie war die Einfuhr tropischer Pflanzenfette, Kokosfett, Palm- und Palmkernfett, seit den 40er Jahren dieses Jahrhunderts. Der gröfste Produzent und Konsument ist zweifellos England.

Nach Mullhall betrug Englands Verbrauch an Seife:

1791	20900	t Seife	Wert 1 t	1520 Mk.
1841	77200	„ „	„ „ „	960 „
1881	159000	„ „	„ „ „	440 „

Die Herstellung von Hausseife geschah in Deutschland noch in diesem Jahrhundert meist in den Haushaltungen und noch heute vorzugsweise in vielen kleinen, oft unrationell arbeitenden Seifensiedereien.

Seife ist eins von denjenigen Industrieerzeugnissen, welche beim Verbrauch in der Regel vollständig verloren gehen; in gröfseren Wäschereien und Tuchwalkereien hat man begonnen, aus den ablaufenden Seifenwässern die Fettsäuren wiederzugewinnen (S. 318), was in den Haushaltungen nicht ausführbar ist.

Man teilt die Seifen ein in:

1. Harte oder Natronseifen, und zwar:
 a) Kernseifen.
 b) Leimseifen.
2. Weiche (Schmier-) oder Kaliseifen, welche stets Leimseifen sind.

Nur fettsaures Natron und Kali sind in Wasser löslich und als „Seifen" zum Waschen brauchbar, die übrigen fettsauren Salze sind unlöslich; Bleiseife wird als Pflaster für Wunden benutzt, wegen ihrer klebrigen und antiseptischen Eigenschaften. Thonerde- und Zinnseifen finden in der Färberei Anwendung.

A. **Kernseifen.** Als Rohstoffe dienen Fette geringerer Qualität, in Deutschland vorwiegend Talge deutscher und russischer Herkunft, Palmfett und Palmkernöl, in Frankreich viel Olivenöl (Baumöl, Sulfuröl); ferner die in den Stearinkerzenfabriken abfallende Ölsäure; auch Knochenfett, namentlich das ohne Benzin gewonnene amerikanische, das deutsche mit Benzin ausgezogene nur für billige Seifen; Wollfett (nur mit anderen Fetten zusammen). Die meisten flüssigen Pflanzenöle geben keine genügend harten Kernseifen; Fischthrane sind ihres Geruches wegen von Kernseifen ausgeschlossen. Aufser Fetten wird viel Harz, Colophonium, angewendet, der nicht flüchtige Rückstand des Fichtenharzes, welches wesentlich aus dem Anhydrid der Abietinsäure, $C_{44}H_{64}O_5$, besteht und sich leicht mit Natron zu seifenähnlichem harzsaurem Natron verbindet. Um das Glycerin besser auszunutzen, werden jetzt auch beträchtliche Mengen von Fetten, z. B. Palmkernöl von Noblé & Thörl (Harburg),

zunächst mit Wasser verseift (S. 337) und die freien Säuren an die Seifensiedereien verkauft.

Als Lauge wurde in Deutschland früher vorwiegend Ätzlauge aus Pottasche, in Frankreich solche aus spanischer Barilla- oder aus Varecsoda verwendet; jetzt wird für Kernseife ausschliefslich Soda verwendet, welche der Seifensieder durch Kochen mit Kalk selbst ätzend macht, oder gekauftes Ätznatron. Für starke Laugen von 15—24° Bé sollte der Seifensieder stets Ätznatron beziehen, da sich aus Soda mittels Ätzkalk ohne Eindampfen nur eine Ätzlauge von höchstens 15° Bé (10 % NaOH) kohlensäurefrei herstellen läfst, und die Soda sich an der Verseifung der neutralen Fette nicht beteiligt; nur Ölsäure und Harz binden auch das Natron des Carbonats.

100 Fett erfordern zur Verseifung im Mittel 17—20 Natronhydrat; theoretisch müfsten für 100 Stearin 13,5 NaOH = 10,45 Na_2O, für 100 Palmitin 14,9 NaOH = 11,54 % Na_2O genügen. Konz. Natronlauge greift die Fette, ausgenommen Kokos- und Palmkernfett, nicht an, weil die Seifen in konz. Natronlauge unlöslich sind; für Talg ist eine 8 bis 10grädige Lauge am geeignetsten.

Das Sieden der Seife geschieht in einem aus Eisenblechen genieteten, stehenden, oben weiten und offenen Kessel, der bei uns meist, zur Erleichterung des Siedens, über einer Rostfeuerung eingemauert ist. Dampfschlangen können eingehängt werden. Man schmilzt das Fett im Kessel ein und beginnt mit einem kleinen Teil der Lauge das Vorsieden. Die dünne Lauge emulgiert zunächst das Fett, wodurch die Verseifung beschleunigt wird. Wenn „Verband" eingetreten, d. h. wenn das Alkali gebunden ist, was der Seifensieder mit der Zunge probt, wird Lauge nachgefüllt u. s. f. bis zur vollständigen Verseifung, welche 1—2 Stunden dauert. Es hat sich zuletzt unter starkem Schäumen eine dicke Lösung von Seife, der „Seifenleim" gebildet, der noch bis zum „Spinnen" eingedampft wird. Ist die richtige Konzentration erzielt, so folgt durch Einwerfen von festem Kochsalz das Aussalzen; die in gesättigter Kochsalzlösung unlösliche Seife scheidet sich als halbgeschmolzene Masse aus, während Glycerin, Salze und überschüssige Lauge in der „Unterlauge" bleiben. Nun folgt das Klarsieden oder Sieden auf Kern; dies hat den Zweck, die sehr schaumige Seife zu einer homogenen blasenfreien Masse, dem „Kern", zu vereinigen. Dazu wird die Unterlauge ganz oder teilweise abgelassen und Wasser mit etwas frischem Salz und Lauge (letztere, um Fettreste noch zu verseifen) zugesetzt. Je verdünnter die Salzlösung ist, auf welcher das Klarsieden stattfindet, um so mehr Wasser nimmt der Seifenkern wieder auf, und um so leichter wird er schaumfrei und homogen. Man nennt das nachträgliche Einverleiben von Wasser „Schleifen", und diese Seifen „geschliffen" oder „glatt". Mehr als 10—15 % Wasser lassen sich einer gewöhnlichen Kernseife, ohne Schädigung ihrer Härte, nicht zuführen.

Eine vollständige Entfernung der Unterlaugensalze, namentlich des freien Alkalis, findet nicht statt; es ist möglich durch mehrmaliges Lösen in reinem

Wasser und Wiederaussalzen, was aber vom Seifensieder nicht beliebt wird, zumal dabei die Seife, wenigstens Talgkernseife, eine krümelige Beschaffenheit annimmt.

Wo Pottaschelauge statt Sodalauge zum Verseifen verwendet wird, enthält der Seifenleim Kaliseife; durch das Aussalzen mit Kochsalz, welches hier einen doppelten Zweck hat, wird die Kaliseife unter mehr oder weniger vollständigem Ersatz des Kalis durch Natron in harte Natronseife umgewandelt.

Der halb flüssige Seifenkern wird in rechteckige Holz- oder Eisenformen geschöpft, worin er langsam erstarrt. Bei langsamem Erstarren der alten ungeschliffenen Kernseifen entstand Marmorierung, indem die schwerer schmelzbaren Salze zunächst krystallinisch erstarrten und die farbigen Verunreinigungen, z. B. Schwefeleisen (aus dem Schwefel der Natronlauge und Eisen des Kessels gebildet), Mangansalze, Schmutz, oder absichtlich zugesetzte Farbstoffe: Ultra marin, Ocker etc. in die zuletzt fest werdenden Theile zogen. Durch das heutige allgemein übliche Schleifen der Seife wird diese Marmorierung verhindert; geringe Unreinigkeiten setzen sich mit etwas Seifenleim unter dem Seifenblock zu Boden. Der Konsument hat sich jetzt an die nicht marmorierte weifse Seife gewöhnt. Der erstarrte Seifenblock wird mit Stahldrähten zunächst horizontal in grofse Platten und diese weiter durch Schneidemaschinen, Rahmen mit Stahldrähten, in Riegel zerschnitten.

Man erhält aus 100 Fett 135—145 reine Kernseife mit 25—30 % Wasser, oder 150—155 geschliffene Seife; theoretisch entstehen aus 100 Stearin 103,1, aus 100 Palmitin 103,5 wasserfreie Natronseife.

100 stearinsaures Natron	enthalten	92.8	Fettsäurehydrat
	und	10,2	Na_2O
		103,0	
„ palmitinsaures Natron	„	92,1	Fettsäurehydrat
		11,2	Na_2O
		103,3	

Die gelbe billigere **Harzkernseife** erhält man durch Zusatz von Fichtenharz (Colophonium) zu dem verseifenden Fett; dasselbe löst sich leicht zu harzsaurem Natron und wird, wenn seine Menge nicht mehr als $^1/_3$—$^1/_2$ des Fettes beträgt, mit ausgesalzen; harzsaures Natron allein wird durch NaCl nicht gefällt. Rötlich-braune Seife wird aus ungebleichtem Palmfett hergestellt.

B. **Leimseifen** sind erstarrter Seifenleim, von der Unterlauge nicht durch Aussalzen getrennt; sie enthalten also das Wasser, das Glycerin, Salze und das im Überschufs angewandte freie Ätznatron der Unterlauge. Die Herstellung harter Leimseifen ist nur möglich mittels des Kokosfettes und des Palmkernfettes, deren Einfuhr in den 40er Jahren deshalb für die Seifenindustrie epochemachend gewesen ist. Diese Fette werden schon durch konzentrierte kalte Natronlauge leicht verseift und bilden dann einen sehr hart werdenden Seifenleim, härter als die beste Kernseife und mit Wasser vorzüglich schäumend; sie sind in Kochsalzlösung löslich.

Zur Darstellung rührt man eben geschmolzenem Kokosfett etwas mehr als die berechnete Menge Natronlauge von 36° Bé langsam hinzu, worauf unter Erwärmen ein dicker Brei entsteht, der nach längerem Stehen und Erkalten die unmittelbar verkäufliche harte Leimseife, Kokosseife, liefert. Andere Fette, dem Kokosfett beigemengt, werden bis 50 % kalt mit verseift. Man erhält mit Leichtigkeit aus 100 Fett 200—250 anscheinend gute Seife, welche beim Käufer um so mehr beliebt ist, als sie sehr stark schäumt. Sie findet namentlich für die billigen Toiletteseifen Verwendung; sie wird wohlriechend gemacht durch Bittermandelöl oder das ähnlich riechende wohlfeilere Nitrobenzol (Mandelseife) und gefärbt, z. B. rot mit Zinnober oder Zinnoberersatz (Eosinlacke), oder durch Einrühren von Farbstoffen in den halberstarrten Leim bunt marmoriert. Eine rote oder blau marmorierte „Halbkernseife" ist die früher sehr beliebte Eschweger Seife, durch Vermischen von Kernseife und Kokosleim hergestellt (Ausbeute etwa 200 Seife und 100 Fett).

Leider gestattet der Kokosleim das „Füllen" der Seifen, d. h. die Zumischung von Wasserglaslösung, Soda, Pottasche, Talk, Borax etc., wodurch die Ausbeute aus 100 Fett bis auf 500 Seife und mehr gesteigert werden kann, ohne dafs die Seife erheblich an Härte einbüfst. Doch ist der reelle Seifenfabrikant von der Herstellung solcher „Schwindelseifen", zu welcher er durch die Nachfrage des Käufers nach billiger Seife gezwungen zu sein vorgab, wieder abgekommen. Nur der Zusatz von Wasserglas gilt meist noch als zulässig, doch ist auch dieser zu verwerfen, weil Wasserglas durch seine Alkalität und seine Kieselsäure Haut und Gewebe brüchig macht.

C. **Toiletteseifen.** Zu den feineren Toiletteseifen dienen die reinsten Fette, bester Speisetalg und der Prefstalg der Kunstbutterfabriken, sowie Palmöl und Kokosöl. Es werden zunächst „Grundseifen" erzeugt, Talgkernseife und Palmölkernseifen aus gebleichtem und aus ungebleichtem Palmöl. Die Grundseifen werden zerschnitzelt, die Schnitzel bis auf 5—8 % Wassergehalt getrocknet, mit Farbstoff und Parfüm kalt gemischt und in Knet- und Prefsmaschinen, ähnlich wie Ziegelthon zu einem Strang ohne Ende geprefst, in Stücke zerschnitten und durch Stempel in die gewünschte Form mit Aufschrift gebracht (pilierte Seifen). Der hohe Preis wird zumeist durch die teueren Parfüms, Gemische der verschiedensten ätherischen Öle, bedingt; feinstes Rosenöl kostet bis 2000 Mk. das kg. Die braune Veilchenseife verdankt ihre Farbe z. T. dem ungebleichten Palmöl. Transparente Seifen erhält man aus Kokosleim durch Zusatz von Spiritus; zuweilen wird auch Glycerin zugesetzt; die billigsten Transparentseifen bekommen einen reichlichen Zusatz von Rohrzucker.

D. **Medizinische Seifen** nennt man Seifen, auch gepulverte, welche Zusätze wie Karbolsäure, Sublimat, Teer, Schwefel, Brom, Bimstein etc. erhalten und desinfizierend wirken, auch statt Salbe bei Hautkrankheiten Verwendung finden. Gallseife erhält einen Zusatz von Ochsengalle; gallensaures Natron wirkt wie fettsaures Natron.

E. **Schmierseifen.** Die weichen oder Schmierseifen, welche in den norddeutschen Küstenländern, Dänemark, Skandinavien und in Holland viel hergestellt werden, sind Kali-Leimseifen. Als Rohstoffe dienen billige flüssige Öle, Fischthran, Leinöl, Hanföl, Rüböl, Baumwollsaatöl, welche keine guten harten Natronseifen liefern, und Lauge aus Holzasche oder Schlempekohlen-Pottasche. Der nicht ausgesalzene Seifenleim (durch Aussalzen mit Kochsalz würde man Natronseife bekommen) wird noch warm in Holzfässer gefüllt, worin er zu einer Gallerte erstarrt, weshalb die Schmierseife auch „Faſsseife“ heiſst, im Gegensatz zu der harten „Riegelseife“.

Schmierseife ist meist braun, auch grün (aus grünem Hanföl) gefärbt, besitzt den Geruch des angewendeten Öls und enthält freies Alkali und die übrigen Bestandteile des Seifenleims. Da eine nur mit Kali hergestellte Seife in der Wärme flüssig wird, bekommt die „Sommerseife“ einen Zusatz von Natron. Bessere Schmierseifen enthalten krystallinische Ausscheidungen von stearinsaurem Kali (Naturkornseifen), die man nachmacht durch Einrühren von festen Stoffen (Kunstkornseifen); Schmierseife aus Baumwollsaatöl enthält silberglänzende Ausscheidungen; andere Sorten sind vollkommen durchscheinend. Die Ausbeute aus 100 Öl beträgt 230—250 Seife. Sehr oft aber werden Harze, Wasserglas-, Pottasche-, Chlorkaliumlösung und namentlich Mehl zugemischt, dessen Stärkemehl mit Ätzlauge gelatiniert.

Anwendung der Seife. Berzelius nahm an, daſs Seife durch kaltes Wasser zerlegt werde in ein schwer lösliches saures Salz und freies Alkali, z. B.:

$$2C_{17}H_{35}\text{-COOK} + H_2O = KOH + \begin{cases} C_{17}H_{35}\text{-COOK} \\ C_{17}H_{35}\text{-COOH} \end{cases}.$$

Das saure Salz, richtiger Doppelsalz zu nennen, krystallisiert in Schüppchen aus. Das freie Alkali solle dann lösend auf Fette wirken und mit dem Fett den Schmutz von Zeugen und Epidermis entfernen.

Diese Annahme hat sich als unrichtig erwiesen. Vielmehr wird Seife (welche auch nach sorgfältigem Aussalzen alkalisch reagiert, während reines stearinsaures Natron gegen Phenolphtaleïn und Lackmus neutrale Reaktion besitzt), durch kaltes sowohl wie heiſses Wasser in ein leicht lösliches basisches und ein, auch in siedendem Wasser schwer lösliches, saures Salz zerlegt; auch eine heiſse klare Seifenlösung enthält diese beiden Bestandteile in dissociiertem Zustande, wie durch Dialyse nachzuweisen ist. Aus seiner Lösung kann das basische Salz durch Kochsalz, ohne Zurücklassung von freiem Alkali, ausgefällt werden (Rotondi).

Die reinigende Wirkung beruht auf der leichten Benetzbarkeit der Fette durch Seifenlösung, namentlich durch die basischen Seifen, auf der

Eigenschaft dieser Lösungen, Fette zu emulgieren, sie in Suspension zu zu halten (nicht zu lösen), worin Seifenlösung andere Salzlösungen z. B. Sodalösung übertrifft; harzsaures Natron, und die löslichen Salze der Gallensäuren und der Ricinusölschwefelsäure (s. Türkischrotöl) wirken ähnlich. So vermag die Seifenlösung, und zwar heifse leichter als kalte, weil erstere stärker dissociiert ist, und weil heifses Wasser die Fette mehr benetzt als kaltes, in die fetterfüllten Poren der Epidermis und der Gewebe einzudringen und Schmutz und Fette zu entfernen.

Freies Alkali in der Seife macht Epidermis und Gewebe spröde und brüchig, greift namentlich, schon in grofser Verdünnung, die Wollfaser an und zerstört oder verändert viele Farbstoffe gefärbter Zeuge. Der Seife einen Überschufs von unverseiftem Fett zu geben, ist ebenso wenig ratsam, weil dies ranzig wird und dann durch die freien Säuren schädigend wirkt. Es sollte daher, mehr als der Fall ist, auf Verwendung neutraler Seifen gesehen werden, deren Herstellungskosten aber sehr viel höhere sind. Für die Textilindustrie werden besondere „Textilseifen" hergestellt.

Unverseiftes Fett kann durch Ausziehen der trockenen Seife mit Petroleumäther, worin Seife fast unlöslich ist; freies Alkali durch Aussalzen oder durch Ausziehen der trockenen Seife mit absolutem Alkohol und Titrieren des Filtrats bestimmt werden; Karbonat findet sich im Rückstande.

Beim Waschen mit Seife soll möglichst weiches Wasser angewendet werden, weil Kalk-, Magnesia- und Eisensalze Fettsäure ausfällen und unwirksam machen. Hartes Wasser ist vorher zu reinigen.

Stearin und Kerzen.

Zür Herstellung von Kerzen benutzte man bis zum vorigen Jahrhundert nur Bienenwachs, von welchem die katholische Kirche im Mittelalter und die Höfe enorme Mengen verbrauchten, und den billigen, wegen Klebrigkeit, Geruch und niedrigen Schmelzpunktes schlecht geeigneten Talg. Der seit Mitte des vorigen Jahrhunderts in den Handel kommende Walrat ist für allgemeinere Verwendung zu selten und zu teuer; dagegen sind seit den 30er bezw. 50er Jahren in der Stearinsäure und im Paraffin sehr geeignete Kerzenstoffe gefunden worden, deren Licht allerdings heute mehr als das 20fache von dem des Petroleums kostet. Das Licht des Steinkohlengases ist etwa 4mal, das der Wachskerze 60mal teurer als Petroleumlicht.

Der Docht der Kerze regelt das gleichmäfsige Abbrennen; seine Stärke und Saugkraft mufs der Dicke und dem Schmelzpunkt der Kerze angepafst sein. Durch die mittelgrofse Flamme soll ein mäfsig tiefer

Sammelteich d, Fig. 110, gebildet werden mit etwas flüssigem Brennstoff. Ist der Docht sehr stark und der Schmelzpunkt der Kerze niedrig, so wird der Teich flach und die Flüssigkeit läuft über; ist der Docht zu schwach, so wird die Flamme klein und läfst einen hohen Rand stehen, welcher die Flamme teilweise verdeckt. Der Docht mufs genau in der Mitte stehen und mit der Kerze abbrennen; wenn er, sich verlängernd, in die leuchtende Flamme hineinragt, so bedeckt er sich mit Rufs und bildet eine das Licht sehr schwächende „Schnuppe"; man giebt deshalb dem aus vielen Baumwollfäden gedrehten modernen Kerzendocht etwas Torsion, so dafs er, sich neigend, seitlich aus der Flamme herausragt und verbrennt. Dadurch wird freilich die Symmetrie der Flamme gestört, s. Fig. 110, so dafs niedrig schmelzendes Kerzenmaterial leicht herabrinnt, wodurch die Symmetrie noch mehr gestört wird. Bei den Talgkerzen war ein sich neigender Docht unmöglich, man mufste vielmehr mit der Lichtputzscheere von Zeit zu Zeit den Docht abschneiden. Je höher der Schmelzpunkt der Kerze liegt, um so leichter läfst sich das Brennen regeln.



Fig. 110.

Paraffin giebt mehr Licht als die sauerstoffhaltige Stearinsäure, und diese mehr als der glycerinhaltige Talg; Kerzen aus Naphtalin und anderen sehr kohlenstoffreichen Stoffen würden stark rufsen, event. auch riechen und werden nicht hergestellt.

Chevreul, der Erforscher der Fette, und Gay-Lussac hatten 1825 Patente genommen zur Herstellung von Kerzen aus den Fettsäuren verseifter Fette; doch wurde der Schöpfer der Stearinkerze erst de Milly, welcher 1831 dis Verseifung mit Kalk, statt mit Natron, im Grofsen einführte. Wilson führte 1842 die Verseifung mit Schwefelsäure ein, sowie die Destillation der Fettsäuren und des Glycerins mit überhitztem Wasserdampf. Endlich ist auch die vollkommenste Verseifungsart, mit Wasser allein bei hoher Temperatur, in der Neuzeit technisch gelungen und z. B. in der de Millyschen Kerzenfabrik zu Plaine St. Denis an Stelle der früheren Kalkverseifung getreten. Als Rohstoffe dienen die an festen Fettsäuren reichen Talge und namentlich der bei der Kunstbutter abfallende Prefstalg (Stearin), sowie das ebenfalls an festen Fettsäuren reiche Palmfett.

Die gröfste Kerzenfabrik der Frde, die „Prices Patent Candle Company" (Wilson), stellt jährlich 7000 t Paraffin- und 3000 t Stearinkerzen her. Ebenfalls Paraffin-, Stearin- und Kompositionskerzen, auch Wachskerzen erzeugt die gröfste Kerzenfabrik Deutschlands, Webau bei Weifsenfels. Am vollkommensten entwickelt ist die Fettverseifung in Frankreich.

A. Verseifung mit Kalk. Man erhitzt das Fett mit 2—4% CaO und Wasser in kupfernen Druckkesseln auf 170° mittels Dampf von 10 Atm. Der

Kalk leitet die Verseifung ein, welche durch das Wasser zu Ende geführt wird. Zur vollständigen Bindung der Fettsäuren würden 10% CaO erforderlich sein, womit die Verseifung in offenen Gefäfsen ausgeführt werden kann; man verseift jetzt aber meistens in „Autoklaven". Wenn die Umsetzung in fettsauren Kalk, freie Fettsäuren und Glycerin vollendet ist, wird der milchige Inhalt des Druckkessels mit der berechneten Menge Schwefelsäure heifs versetzt, worauf Gips ausfällt und die Fettsäuren sich als geschmolzene Schicht oben sammeln. Man schöpft ab und schmilzt nochmals mit schwefelsäurehaltigem Wasser um.

Zur Entfernung der flüssigen Ölsäure läfst man in verzinnten oder emaillierten Blechschalen bei 25—30° erstarren und prefst hydraulisch oder in Filterpressen ab, erst kalt, dann warm bei 35—40°, in Warmpressen mit dampferwärmten hohlen Prefsplatten, oder besser noch in Warmpressen, welche aus massiven Prefsplatten bestehen und unter einem aus Holz und Filz hergestellten Gehäuse durch frei darunter tretenden Dampf geheizt werden. Die abgeprefste Ölsäure giebt beim Abkühlen noch festes Kerzenmaterial ab; man läfst die Ölsäure in dünner Schicht über rotierende Kühltrommeln laufen, die innen mit Hilfe von Kältemaschinen abgekühlt werden, und prefst nochmals aus.

100 Teile Talg oder Palmöl geben 44—48 Teile „Stearin" für Kerzen von 53—55° Schmelzp. Die abfallende Ölsäure geht unter dem Namen „saponifiziertes Oleïn" in die Seifenfabriken.

B. Verseifung mit Schwefelsäure. Konz. Schwefelsäure zerlegt die Fette beim Erwärmen leicht in Fettsäuren und Glycerinschwefelsäure:

$$C_3H_5(O\text{-}C_{17}H_{35}\text{-}CO)_3 + SO_4H_2 + 3H_2O = 3C_{17}H_{35}\text{-}COOH + C_3H_5 <^{(OH)_2}_{O\text{-}SO_2OH}.$$

Nach dieser Gleichung würden auf 100 Fett 11 Schwefelsäure erforderlich sein. Man kommt aber schon mit 4% aus, bei ca. 120°; bei höherer Temperatur mit noch weniger, so dafs die Schwefelsäure die Spaltung nur einleitet, welche nachher durch Kochen mit Wasser zu Ende geführt wird. Frischer Talg zersetzt sich schwieriger, ranzige Fette leichter. Autoklaven sind nicht erforderlich.

Die Fette schwärzen sich stark mit Schwefelsäure, durch Verkohlung der beigemengten Gewebsstoffe; bei zu hoher Temperatur werden auch die Fettsäuren angegriffen unter Bildung von beständigen Sulfosäuren; das Glycerin wird zum Teil zerstört. Die Ölsäure, als ungesättigte Säure, bildet mit Schwefelsäure leicht eine Estersäure, die Oxystearinschwefelsäure, analog der Entstehung von Ätherschwefelsäure aus Schwefelsäure und Äthylen:

$$C_{17}H_{33}\text{-}COOH + SO_4H_2 = C_{17}H_{34} <^{COOH}_{O\text{-}SO_2OH}.$$

Diese Oxystearinschwefelsäure wird beim Kochen mit Wasser in Schwefelsäure und feste Oxystearinsäure $C_{17}H_{34} <^{COOH}_{OH}$ zerlegt.

Die mit Schwefelsäure abgeschiedenen, dunkel gefärbten Fettsäuren werden stets destilliert, und zwar, da sie für sich nicht unzersetzt flüchtig sind, mit gespanntem Wasserdampf. Man bringt sie ausgewaschen in eine Blase und leitet Dampf ein, den man in Dampfüberhitzern, von Feuer umspülten Spiralrohren, auf 200—250° erhitzt hat. Teer bleibt zurück, während die Fettsäuren und noch vorhandenes Glycerin farblos übergehen. Die Oxystearinsäure zerfällt

dabei gröfstenteils in Wasser und eine feste Isoölsäure von 43° Schmelzpunkt; die Fettsäuren können sich zum Teil in Kohlensäure und Paraffine zersetzen. Bei unvollständiger Verseifung kann auch Fett mit übergehen.

Das Destillat wird, wie bei der Kalkverseifung, durch Pressen von der flüssigen Ölsäure („Destillat-Oleïn") getrennt. Die Ausbeute ist, wegen der teilweisen Umwandlung der Ölsäure in feste Isoölsäure, gröfser als bei der Kalkverseifung und beträgt 55 % und mehr von 100 Talg. — Die rückständigen Fette werden, mit Ölsäure vereinigt, in der Regel einer nochmaligen Behandlung mit konz. Schwefelsäure etc. unterworfen. — Die Verseifung mit Schwefelsäure eignet sich namentlich für dunkel gefärbte, unreinere Fette, wegen der doch erforderlichen Destillation.

C. Verseifung durch Wasser allein. Die Neutralfette, leichter die sauren, werden auch durch Wasser oder durch Wasserdampf allein verseift, und zwar beim Erhitzen mit Wasser von etwa 200°, in Autoklaven bei 15 bis 16 Atm. Druck. Man erhitzt durch eingeleiteten hochgespannten Dampf, welcher gleichzeitig das erforderliche Durchrühren der Fette mit dem Wasser besorgt. Nach 6—7 Stunden werden Fettsäuren und Glycerin in freiem Zustande abdestilliert. Die Ausführung ist schwierig, weil einerseits die Verseifung leicht eine unvollständige bleibt, andererseits bei zu hoher Temperatur Zersetzung, namentlich des Glycerins, stattfindet. Bei vollkommener Ausführung, namentlich bei guter Mischung des Fettes mit dem Wasser im Autoklaven, ist dies Verfahren das rationellste, weil es neben den Fettsäuren gleichzeitig reines Glycerin liefert; es bürgert sich namentlich in Frankreich immer mehr ein. 100 Talg und Palmöl geben 50 Stearin von etwa 53° Schmelzp.

Herstellung der Kerzen. Die Stearinkerzen bekommen fast immer einen Zusatz von Paraffin, die Paraffinkerzen einen solchen von 1,5—4 % Stearin; Stearin allein ist zu krystallinisch und brüchig. Die „Kompositionskerzen" aus Webau enthalten 36 % Stearin. Die Stearinkerzen sind vollkommen undurchsichtig, während Paraffin etwas durchscheinend ist. Die Kerzen werden gegossen; die Giefsmaschinen enthalten zu Batterien vereinigte Formen, die konische Spitze nach unten, in deren Mitte der aus Baumwollfäden lose gedrehte Docht, von einer Spule sich endlos abwickelnd, gehalten wird, die Form nach unten verschliefsend. Vor dem Eingiefsen der Kerzenmasse werden die Formen von aufsen mit Dampf erhitzt und nachher mit kaltem Wasser abgekühlt. Beim Herausheben der Kerzenbatterie aus den Formen werden die Dochte mit emporgezogen und das Giefsen kann von neuem beginnen. Die Kerzen werden vom Docht abgeschnitten und nach Entfernung des Giefskopfes zwischen Wolltüchern poliert.

Wachskerzen werden nicht gegossen, weil Wachs beim Erstarren sich stark zusammenzieht und Hohlräume bildet, auch an der Form klebt. Dicke Altarkerzen werden um einen senkrecht aufgehängten Docht durch schichtweises Angiefsen, die Wachsstöcke durch „Ziehen" des Dochtes durch geschmolzenes Wachs hergestellt. Meistens werden die Wachskerzen mit Ceresin, i. d. gereinigtem Erdwachs, versetzt (S. 307).

Man färbt die Kerzen durch die ganze Masse, gezogene auch nur in der obersten Schicht, z. B. rot mit Alkanna, grün mit Bremer Grün, sowie mit den zahlreichen spirituslöslichen, mehr oder weniger lichtechten Teerfarbstoffen.

Verwertung der Ölsäure. Die Ölsäure wird meist für Seifen verwertet (Oleïnseife); doch enthält das „Destillatoleïn“ oft unverseifbare Paraffine, während das von der Kalkverseifung stammende „saponifizierte Oleïn“ frei davon ist. Bei grofsem Bedarf an Kerzen kann die Umwandlung der Ölsäure in feste Säuren von Bedeutung werden. Man kann Ölsäure fest machen a) durch Umwandlung in Oxsytearinsäure bezw. Isoölsäure mit konz. Schwefelsäure (s. S. 336); b) durch Erhitzen mit Chlorzink auf 180° und Destillieren, wodurch Isoölsäure und Stearolacton (Anhydrid einer β-Oxystearinsäure) als feste Stoffe gewonnen werden; c) durch Umwandlung mit Brom in Stearinsäure; d) durch Behandeln mit Salpetriger Säure, wodurch sie in eine andere Isomere, die Elaïdinsäure umgewandelt wird; diese Umwandlung gelingt indessen nur mit reiner Ölsäure leicht; mit der käuflichen, welche durch Aufnahme von Sauerstoff z. T. oxydiert und gebräunt ist, nicht oder schwierig; e) durch Schmelzen mit Ätzkali, wobei sie in Essigsäure und Palmitinsäure zerfällt:

$$C_{17}H_{33}\text{-}COOH + 2KOH = C_{15}H_{31}\text{-}COOK + CH_3\text{-}COOK + H_2.$$

Glycerin.

Das Glycerin wird im Grofsen als Nebenprodukt der Kalk- und der Wasserverseifung abgeschieden; bei ersterer wird nach Entfernung der Fettsäuren und des Gipses die Lösung mit Kalk neutralisiert, wieder vom Gips getrennt und bis zum Sirup eingedampft, am besten im Vakuum, weil über 100° Glycerin sich reichlich mit Wasserdämpfen verflüchtigt. Zur Entfärbung filtriert man das Rohglycerin von etwa 1,12 spez. Gew. durch Knochenkohle. Chemisch reines Glycerin, frei von Mineralstoffen, kann nur durch Destillation gewonnen werden, mittels gespannten Dampfes bei etwa 170°; das zunächst durch etwas empyreumatische Stoffe gebräunte Destillat wird durch Blutkohle entfärbt, welche durch HCl von allen Mineralstoffen befreit sein mufs und als feines Pulver noch besser entfärbt als Knochenkohle; darauf filtriert man durch Filterpressen und konzentriert im Vakuum. Blut- und Knochenkohle werden regeneriert wie in der Zuckerindustrie.

Zur Destillation dient z. B. der Apparat von Lehman in Dresden Fig. 111; der Dampf wird im Dampfüberhitzer a auf die erforderliche Temperatur erhitzt und durch b in die Schlange in der Retorte geleitet. Ein grofser Teil des Destillates kann durch fraktionierte Kühlung unmittelbar fast wasserfrei erhalten werden; in den ersten Vorlagen c und d, welche nicht gekühlt werden, kondensiert sich vorwiegend Glycerin, während in e, f und g sich viel Wasser mit niederschlägt. Die Destillate sammeln sich in h. Wasserfreies Glycerin ist eine dicke, mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis mischbare, süfs schmeckende Flüssigkeit von 1,262 spez. Gew. (30° Bé) bei 17,5°. Bei der Destillation wird etwas

Glycerin zu Polyglyceriden kondensiert, welche nicht flüchtig sind. — Bei anhaltender Winterkälte krystallisiert Glycerin in harten, zuckerähnlichen, sehr hygroskopischen Krystallen von 22° Schmelzp.; doch ist die Krystallbildung zu

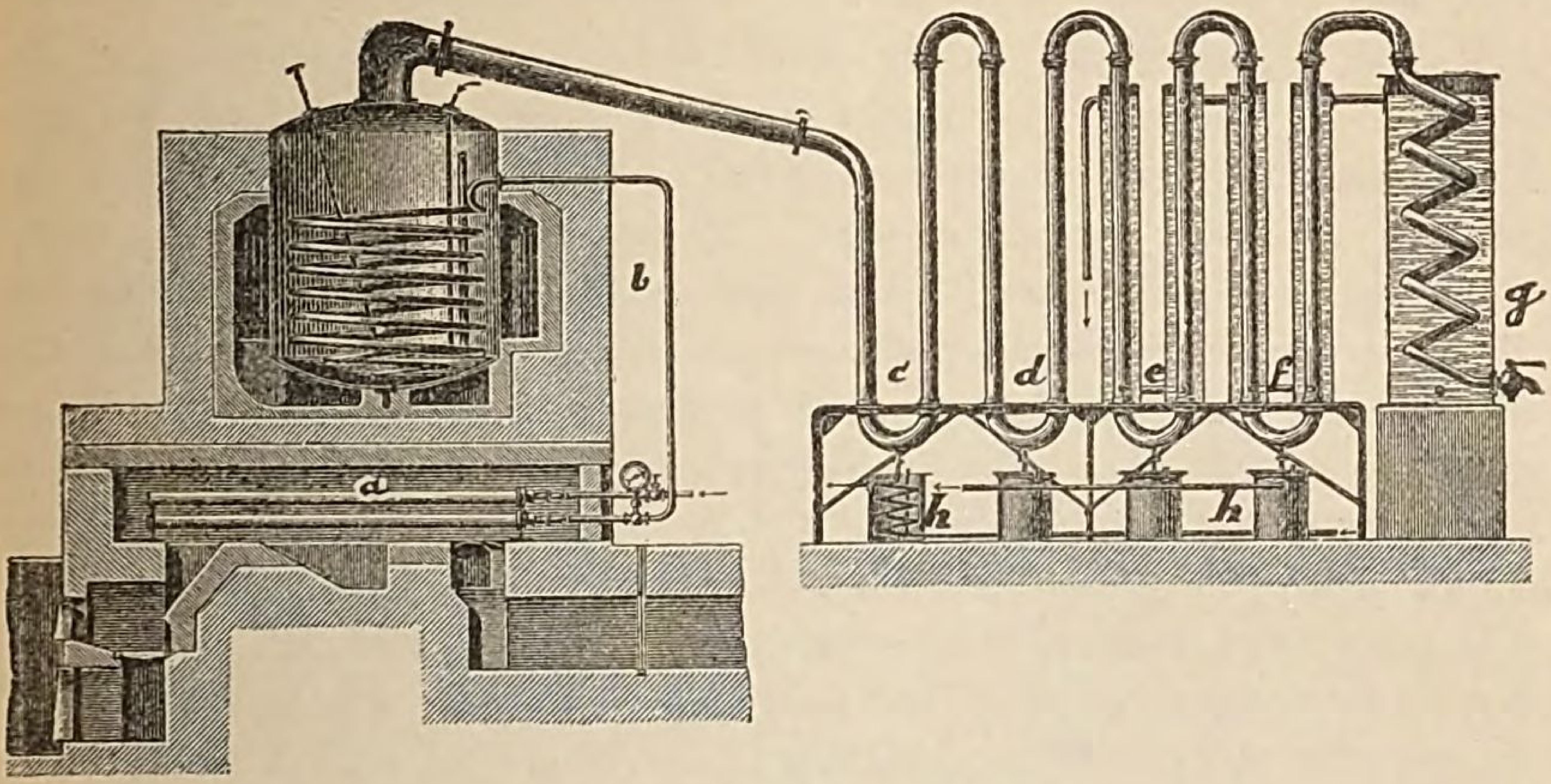


Fig. 111.

unsicher und zu langsam, als dafs eine Reinigung des Rohglycerins darauf gegründet werden könnte.

Bei der Verseifung mit Schwefelsäure wird der gröfste Teil des Glycerins zerstört. — Aus den Unterlaugen der Seifenfabriken Glycerin abzuscheiden, ist schwierig, wird aber bei der steigenden Nachfrage nach Glycerin immer mehr eingeführt. Da sich das Glycerin bei Gegenwart der Unterlaugensalze nicht unzersetzt destillieren läfst, hat man diese erst möglichst zu entfernen. Man neutralisiert die Unterlauge mit Schwefelsäure, dampft ein, entfernt die auskrystallisierenden Salze (NaCl bleibt zum grofsen Teil gelöst) und destilliert im Dampfstrom. Auch nicht destilliert kommt das Glycerin mit 10% und mehr Salzgehalt in den Handel. Man geht aber allmählich dazu über, auch für die Seifenfabrikation die Fette zunächst mit Kalk oder mit Wasser zu verseifen, wodurch alles Glycerin leicht rein, und für die Seifen die freien Fettsäuren gewonnen werden.

Das Glycerin findet Anwendung in gröfsten Mengen für Nitroglycerin, wozu reines namentlich chlorfreies Glycerin erforderlich ist; hierfür wurden 1886 schätzungsweise 10000 t, seit der Herstellung des Nobel-Pulvers noch viel gröfsere Mengen verbraucht; ferner als Zusatz zu gegorenen Getränken zum Süfsen, weil es nicht, wie Zucker, vergärt; als konservierender Zusatz zu Eingemachtem; als nicht eintrocknender Zusatz zu Druckfarben und Schuhwichse; zum Füllen von Gasuhren, weil wenig verdunstend und nicht gefrierend; als Zusatz zu Seifen und Salben zum Geschmeidigmachen der Haut etc.

Schmiermittel.

Litt.: Veith, Das Erdöl, 1892. — Schädler, Technologie der Mineralöle.

Die Schmiermittel haben den Zweck, die durch Bewegung entstehende Reibung der Oberflächen zweier Körper zu vermindern, wodurch die sonst in Wärme umgesetzte Kraft gespart und die Abnutzung der reibenden Flächen verringert wird. Man vermindert die Reibung durch Benetzen der reibenden Flächen mit schlüpfrigen Stoffen, welche die Unebenheiten der niemals vollkommen ebenen Flächen ausgleichen und die Flächen von einander trennen, so dafs nur die verhältnismäfsig geringe innere Reibung des Schmiermittels selbst übrig bleibt. Mit der Ausdehnung des Maschinenwesens und der Verkehrsmittel sind die Schmiermittel heute wichtige Erzeugnisse der chemischen Industrie geworden. Die deutschen Eisenbahnen gebrauchen jährlich für 10 Mill. Mk. Schmieröle, die Dampfschiffe, Fabriken und Bergwerke noch weit mehr. Deutschland führte 1891 60700 t Mineralschmieröle im Wert von 10,3 Mill. Mk. ein.

Ein Schmiermittel ist um so vollkommener, je gröfser seine Adhäsion an die gleitenden Flächen und je geringer seine innere Reibung ist. Im allgemeinen wächst die Adhäsion gleichzeitig mit der inneren Reibung (Zähflüssigkeit, Viscosität), wenn schon beide Eigenschaften sich nicht ganz decken, so dafs ein für jeden Zweck gleich geeignetes Universalschmiermittel nicht existiert. Bei starker Belastung der gleitenden Flächen ist in erster Linie gröfste Adhäsion erforderlich, weil sonst das Schmiermittel seitlich herausgeprefst und sein Verbrauch sehr grofs wird, oder die Schmierung aufhört; bei sehr grofser Geschwindigkeit kann aber ein weniger zähflüssiges Schmiermittel vorteilhafter sein, wenn nämlich der gröfsere Verbrauch an Schmiermittel durch seine geringere innere Reibung aufgewogen wird. Kurbelzapfen grofser mit mäfsiger Geschwindigkeit laufender Wellen erfordern immer ein Schmiermittel von gröfster Adhäsion, z. B. Rüböl; die leichten sehr rasch kreisenden Spindeln der Spinnmaschinen dagegen, auch Centrifugen, deren Achsen in gefüllten Ölbehältern laufen, Nähmaschinen und überhaupt kleinere Maschinen erfordern dünnflüssige Schmieröle (Spindelöle) mit geringerer innerer Reibung.

Ein gutes Schmiermittel soll ferner die Metalle nicht angreifen, namentlich frei von Säuren sein; die Fette und fetten Öle des Tier- und Pflanzenreiches enthalten, zumal wenn sie alt sind, freie Fettsäuren, und die Neutralfette können durch hochgespannten Dampf (Cylinderöl) verseift werden; gut gereinigte Mineralöle sind säurefrei. Das Schmiermittel soll nicht eintrocknen und nicht verharzen; die trocknenden Öle (Leinöl) sind unbrauchbar, alte fette Öle und Harzöl verharzen leicht,

gut gereinigte Mineralöle nicht. Ein gutes Maschinenöl soll bei der Temperatur der stets etwas erwärmten Gleitflächen, ein Cylinderöl bei der hohen Temperatur des Dampfcylinders an Adhäsion möglichst nicht einbüfsen und nicht verdampfen, d. h. hohe Entzündungstemperatur besitzen; die Schmiermittel für Wagenachsen im Winter, für Turmuhren, für Eismaschinen sollen „kältebeständig“ sein, d. h. bei der niedrigsten Gebrauchstemperatur nicht erstarren oder zu zähflüssig werden.

Verwendung als Schmiermittel finden die fetten Öle und Fette des Tier- und Pflanzenreichs (Glyceride); die Mineralöle, die schwer flüchtigen Kohlenwasserstoffe der Erdöle; Harzöle; seltener (früher häufiger) feste schlüpfrige Stoffe wie Schmierseifen, Bleiseife, Talk, Graphit u. a.

Die fetten Öle und Fette (Glyceride) sind, mit Ausnahme der trocknenden, sämtlich als Schmiermittel meist vortrefflich geeignet; man verwendet Rüböl, Baumöl, Thrane, Walrathöl, Talg (mit flüssigen Ölen gemengt), auch Palmöl (mit Sodalösung gemischt); sie werden für schwere Maschinen und Dampfcylinder noch vorzugsweise verwendet, zumal bei höheren Temperaturen, wo sie bei geringerer Viscosität als Mineralöle diesen an Adhäsion sehr überlegen sind. Die Hochdruckcylinder der Lokomotiven und Schiffsmaschinen lassen sich nur mit Glyceriden dauernd schlüpfrig halten, während auch die besten Mineralöle bei der darin herrschenden hohen Temperatur (180°) dünn werden und verfliegen. — Für feine wissenschaftliche Instrumente dienen u. a. bestes Olivenöl und Klauenöl, letzteres namentlich für Uhren, da es bei Luftabschlufs jahrelang neutral bleibt und in der Kälte nicht dick wird.

Die Mineralöle sind heute die wichtigsten Schmiermittel geworden, seitdem die Erdölrückstände von Baku zur Verfügung stehen; für nicht zu schwere Maschinen, sowie für die Eisenbahnachsen stehen sie den fetten Ölen an Schmierfähigkeit nicht nach, säuern und verharzen nicht und sind erheblich billiger. Auch die deutschen Erdöle liefern gute Schmieröle, weniger die amerikanischen. Die Industrie der Mineralschmieröle ist erst lebensfähig geworden, seitdem man gelernt hat, durch Destillation der Erdölrückstände (S. 301) mit überhitztem Wasserdampf von 220—270° aus kleinen und niedrigen Destillierblasen die Viscosität zu erhalten (aus grofsen Blasen für sich destilliert, zersetzen sie sich in dünnere Öle und Gase); und seitdem man aus den Destillaten die schwersten, „fettesten“ Öle durch fraktionierte Abkühlung — ganz wie beim Glycerin beschrieben — getrennt abscheidet. (Nobel.) Die Destillate werden nachher mit Schwefelsäure, Natronlauge und Wasser sorgfältig gereinigt. Man unterscheidet „Spindelöle“, spez. Gew. 0,88—0,89; verschiedene „Maschinenöle“, spez. Gew. 0,90—0,91 (Oleonaphta) und „Cylinderöle“ (0,915—0,925) für Dampfcylinder. Die nicht destillierten, nur mit Chemikalien gereinigten sehr dunkelen Erdölrückstände heifsen „Vulkanöle“.

Die in geringerer Menge aus amerikanischen Erdölen gewonnenen Schmieröle (lubricating oil) stehen an Schmierfähigkeit den russischen erheblich nach und sind auch nicht kältebeständig; sie scheiden schon bei 0° feste Paraffine ab, während die russischen an festen Paraffinen sehr armen Öle noch bei —10°, selbst bei —20° flüssig bleiben. Sehr geschätzt ist das halbfeste Vaselin

der amerikanischen und galizischen Erdöle, ein Gemisch von festen amorphen „Isoparaffinen" und Ölen. Zur Herstellung dienen die letzten Rückstände, dieselben werden nicht destilliert, sondern nur mit rauchender Schwefelsäure gereinigt und mit Knochenkohle oder Schwärze entfärbt. Der Wert des echten Vaselins liegt in der amorphen Beschaffenheit seiner festen Gemengteile; die künstlich hergestellten Gemische von Ceresin mit flüssigen schweren Bakuölen (Vaselinölen), und noch mehr die destilliertes Paraffin enthaltenden „Vaseline" haben krystallinisches Gefüge und schmieren weniger gut. Gleichwohl werden diese künstlichen Vaseline in grofsen Mengen hergestellt und wie das echte für schwere warme Maschinenteile verwendet. Auch dienen sie als Hautsalbe.

Harzöl ist das Destillationsprodukt des Fichtenharzes. Bei der trocknen Destillation des Harzes (Kolophoniums) aus eisernen Retorten gehen zunächst Leichtöle über, welche statt Terpentinöl Verwendung finden; über 200° schwere Harzöle, 70—80 % des Harzes, wesentlich aus Kohlenwasserstoffen neben (weniger) Säuren bestehend. Man entfernt die Säuren durch Destillation über Kalk oder Ätznatron. Harzöl wird wegen seines sehr niedrigen Preises ausgedehnt als ordinäres Schmieröl verwendet, meist mit Mineralölen gemischt. Die billigste Wagenschmiere erhält man durch Anrühren von Harzöl mit dicker Kalkmilch.

Man prüft die Schmieröle auf Säuregehalt, Entflammungspunkt, Kältebeständigkeit, spezifisches Gewicht und Viscosität (S. 301), endlich auch direkt auf Schmierfähigkeit (Reibungswiderstand) in besonderen mehr oder weniger komplizierten Apparaten, in denen man Gleitflächen bei verschiedener Belastung, Geschwindigkeit und Temperatur laufen lassen kann.

Kohlenhydrate.

Litt.: Tollens, Kohlenhydrate 1888.

Als Kohlenhydrate bezeichnet man organische, stickstofffreie Stoffe von der allgemeinen Formel $C_nH_{2m}O_m$, welche Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältnis wie Wasser enthalten, so dafs sie empirisch als Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasser angesehen werden könnten. Man unterscheidet drei Gruppen:

1. Monosaccharide, Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ (Glycosen); die wichtigsten derselben sind: Dextrose, Laevulose (das Gemisch dieser beiden zu gleichen Teilen heifst Invertzucker), Galaktose.

2. Disaccharide, Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$: Saccharose oder Rohrzucker, Maltose oder Malzzucker und Lactose oder Michzucker.

3. Polysaccharide, Kohlenhydrate $_n(C_6H_{10}O_5)$: Amylum oder Stärke, Dextrine und Cellulose oder Pflanzenzellstoff. Ein Trisaccharid ist die seltenere Raffinose oder Pluszucker, $C_{18}H_{32}O_{16}$. In neuerer Zeit sind aufserdem noch Zuckerarten mit 5, 7, 8 und 9 Atomen Kohlenstoff entdeckt worden, so die Pentosen: Arabinose $C_5H_{10}O_5$ aus dem Kirschgummi, Xylose $C_5H_{10}O_5$ aus dem Holz. — Heptose $C_7H_{14}O_7$, Octose $C_8H_{16}O_8$ und Nonose $C_9H_{18}O_9$ sind bis jetzt nur künstlich dargestellt.

Die Di- und Polysaccharide der 2. und 3. Gruppe sind Anhydride der ersten, sie zerfallen beim Behandeln mit verdünnten Säuren unter Aufnahme von Wasser in mehrere Moleküle der Monosaccharide; Saccharose in ein Mol. Dextrose und ein Mol. Laevulose:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6\,;$$

Maltose nach derselben Gleichung in 2 Mol. Dextrose; Lactose in Dextrose und Galaktose; die Raffinose giebt je ein Molekül Dextrose, Laevulose und Galaktose: $C_{18}H_{32}O_{16} + 2\,H_2O = 3\,C_6H_{12}O_6$.

Die Gröfse des Stärke- und Cellulose-Moleküls ist nicht mit Sicherheit bekannt, doch enthält ersteres mindestens 5 mal C_6, das Molekül der letzteren ist noch gröfser. Beide lassen sich durch verdünnte Säuren in Dextrose (Stärke-Zucker) umwandeln, die Cellulose nur unvollkommen; mit Diastase erhält man aus Stärke Maltose.

Die umgekehrte Reaktion, durch Abspaltung von Wasser die Kohlenhydrate der 1. Gruppe in solche der 2. und 3. zu verwandeln, ist dem Chemiker noch nicht gelungen, doch vollzieht sich dieselbe vermutlich in der Natur im Pflanzenreich.

Die technisch wichtigste Reaktion der Kohlenhydrate ist die Gärung, ihre Zersetzung (event. nach voraufgegangener Umwandlung in die Monosaccharide) in Alkohol und Kohlensäure durch die Thätigkeit der Hefe:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_5\text{-}OH + 2\,CO_2.$$

Der Aufbau der Kohlenhydrate aus unorganischen Stoffen findet nur im Pflanzenreich durch die Assimilation statt, während der Tierkörper sie wieder oxydiert und nur ausnahmsweise unverändert abscheidet oder aus organischen Stoffen neu erzeugt, wie z. B. Dextrose im Harn bei Diabetes und Milchzucker in der Milch der Säugetiere. Nach der gewöhnlichen Annahme (Sachs) ist das erste (wahrnehmbare) Assimilationsprodukt in der chlorophyllhaltigen Pflanzenzelle das Stärkemehl, welches dann, durch Fermente in löslichen Zucker verwandelt, mit den Säften in der Pflanze zirkuliert und, wieder in Stärke verwandelt, an verschiedenen Stellen, namentlich in den Samenkörnern und Früchten, abgelagert wird. Der Bildung von Stärke aus Kohlensäure und Wasser mufs indessen diejenige von Zwischenprodukten voraufgehen, und es ist wahrscheinlich, dafs aus Kohlensäure durch Reduktion zuerst Ameisensäure und Formaldehyd und aus diesen die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ und die Pflanzensäuren: Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure entstehen. In der That hat zuerst Löw durch Kondensation von Formaldehyd mit Kalkmilch ein Gemenge von Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ dargestellt:

$$6\,H.COOH = C_6H_{12}O_6,$$

von denen eine (α Acrose) von E. Fischer auch aus Acroleïn gewonnen und als eine inaktive Laevulose charakterisiert ist. Auf anderen Wegen hat E. Fischer die übrigen Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ mit allen Eigenschaften der natürlichen künstlich dargestellt.

Der Zucker der Weintraube und der Zuckerrübe bilden sich in den Blättern im Sonnenlicht und wandern von da in die Beeren bezw. die Rübe. Aus Zucker wird dann durch weitere Kondensation und Wasserabspaltung Stärke entstehen, und aus dieser die noch dichtere Cellulose; letztere Umwandlung findet im Bau des Stärkekorns eine schöne Illustration (s. Stärke). Doch wird im Pflanzenkörper sicher auch umgekehrt, wie aufserhalb desselben so leicht, Stärke durch Fermente in löslichen Zucker verwandelt, und dieser teilweise zu Weinsäure, Oxalsäure und anderen Pflanzensäuren oxydiert werden.

Die allmähliche Abnahme des Zuckers und Zunahme des Stärkemehls bei der Reife des Maiskornes zeigt folgende Tabelle (Portelle):

	Gewicht von 100 Körnern	Wasser	Trockensubstanz	In 100 Trockensubstanz					
				Asche	Fett	Stickstoffsubstanz	Zucker $C_6H_{12}O_6$	Saccharose	Stärke
31. August	4,9 g	89,4	10,6	5,5	5,2	32,3	13,6	12,2	27,9
	11,0 „	84,7	15,3	4,8	4,6	25,8	6,1	8,6	48,9
	19,8 „	69,2	30,8	2,8	4,8	20,0	2,7	5,8	54,2
11. Sept.	36,9	56,6	43,4	2,0	5,2	18,5	1,4	2,5	54,9
3. Oktob.	39,0	34,7	65,3	1,4	4,9	15,5	0,03	0,6	58,5
11. Oktob.	39,2	38,3	61,7	1,8	5,0	16,5	—	0,03	64,3

Wirtschaftliches. Von den Kohlenhydraten liefert die Natur fertig gebildet: 1. die Cellulose in reichlichster Menge im Gerüst aller Pflanzen, im Holz. 2. Die Stärke in fast allen grünen Pflanzenzellen, reichlich in den Samenkörnern der Getreide und den Wurzelknollen, z. B. der Kartoffel. 3. Rohrzucker in gröfserer Menge angehäuft in den Säften des Zuckerrohrs und der Zuckerrübe. 4. Die Monosaccharide, $C_6H_{12}O_6$, sind in fast allen süfsen Pflanzensäften, z. B. der Weintraube, Kirsche, enthalten.

Leider hat die Cellulose, obgleich es gelungen ist, sie teilweise in Dextrose umzuwandeln, technisch noch nicht zur Herstellung anderer Kohlenhydrate oder von Alkohol verwendet werden können; doch ist sie ein vortrefflicher Rohstoff für die Textilgewerbe, wozu aber nur die gestreckten Cellulose-Bastfasern weniger Pflanzen: Baumwolle, Flachs, Jute u. a. geeignet sind. Neuerdings auch aus dem festen Holze durch chemische Vorgänge abgesondert, ist Cellulose ein wichtiger Rohstoff für Papier geworden.

Die nächst der Cellulose billigste Stärke dient, mit ihren Beimengungen, im Mehl von Getreide als eins der wichtigsten Nahrungsmittel, sowie zur Herstellung von Bier und Spiritus; in reinem Zustande wird sie abgeschieden für mannigfache Zwecke, z. B. als Verdickungsmittel für Farben und zur Fabrikation von Stärkezucker.

Von den Zuckerarten ist am wichtigsten der Rohrzucker, der, obgleich das teuerste der technisch dargestellten Kohlenhydrate, wegen seiner guten Krystallisationsfähigkeit im gröfsten Umfange aus Pflanzensäften isoliert wird und chemisch rein in den Handel kommt; seine grofse Süfse, sowie seine Reinheit und Löslichkeit in Wasser haben ihn zu einem beliebten Genufs- und Nahrungsmittel gemacht, seiner Gärfähigkeit und Reinheit wegen ist er geeignet zur Verbesserung der Weine.

Die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ werden, trotz ihrer grofsen Verbreitung in Pflanzen, bisher technisch nicht abgeschieden, weil sie zu schwer krystallisieren; man benutzt sie, durch unmittelbare Gärung des Saftes,

z. B. des Traubensaftes, zur Weinbereitung. Die Dextrose wird künstlich durch Behandeln der Stärke mit Säuren dargestellt.

Zur Herstellung des Bieres und des Spiritus dient Maltose, ein Zucker, welcher in der Natur nicht gefunden wird, sondern bei der Einwirkung von Fermenten (Diastase) auf Stärke entsteht.

Die Industrieen der Kohlenhydrate und die sich eng an dieselben anschliefsenden Gärungsgewerbe stehen in naher Beziehung zur Landwirtschaft, welche ihnen den Rohstoff, häufig sogar das Fabrikat fertig gebildet liefert, welches dann nur von seinen Beimengungen getrennt zu werden braucht, wie Rohrzucker und Stärke. Insonderheit verwertet die Landwirtschaft die Abfälle dieser Industrieen, welche in der Regel nur das Kohlenhydrat selbst verwendet, während die übrigen Bestandteile der Pflanzen, z. B. die Rübenschnitzel und die Kartoffelschlämpe, mit einem grofsen Teil ihres wertvollen Stickstoffs, als Viehfutter dienen; oder wie der Scheideschlamm der Zuckerfabriken, mit seinem Phosphorsäure- und Stickstoffgehalt, den Feldern als Dünger zurückgegeben werden. Früher und noch jetzt in vielen Ländern, waren diese Industrieen Nebengewerbe der Landwirte, welche die nicht als solche verkäuflichen Früchte in Brennereien, Brauereien und Stärkefabriken besser zu verwerten suchten; heute sind die Landwirte, zu Gesellschaften vereinigt, in erster Linie Zuckerfabrikanten oder Spiritusbrenner geworden, sie erstreben zuerst die möglichst rationelle Herstellung des Zuckers und des Spiritus, während ihre Landwirtschaft diesen chemischen Betrieben mit ihren Abfällen unterordnet ist. Ein Beweis dafür ist z. B. die Verdrängung des Prefsverfahrens in der Rübenzuckerindustrie durch die für die Zuckergewinnung vollkommere Diffusion, obgleich sich die Prefsrückstände in der Landwirtschaft weit besser verwerten liefsen, als die Diffusionsschnitzel. Häufig macht sich sogar in den Städten eine vollkommene Loslösung der Industrie von der Landwirtschaft bemerkbar, jedoch nicht zum Heile der Industrie, welche damit den Grundsatz der möglichst vollkommenen Verwertung aller Erzeugnisse verläfst.

Die chemischen Industrieen der Kohlenhydrate und der Gärungsgewerbe werden daher auch als „landwirtschaftliche chemische Technologie“ zusammengefafst, wozu dann noch die Milchwirtschaft und die Industrieen der Fette hinzuzurechnen sind.

Rohrzucker, Saccharose.

Litt.: Stohmann, Zuckerfabrikation, 1885; — Stammer, Zuckerfabrikation, 1887. — Schwackhöfer, Wärme, Wasser und Kohlenhydrate, 1883. — Tollens, Kohlehydrate, 1888. — Frühling und Schulz, Zuckerindustrie-Analysen, 1892. — v. Lippmann, Geschichte des Zuckers, 1890. — Paasche, Zuckerindustrie und Zuckerhandel, 1891.

Während in den meisten süfsen Pflanzensäften Dextrose und Laevulose enthalten sind, neben wenig Saccharose, findet sich fast ausschliefslich Saccharose, neben wenig der Monosaccharide, im Zuckerrohr, *Saccharum officinarum* (15—20 %), in der Zuckerrübe, *Beta vulgaris* (10—18 %), der Zuckerhirse, *Sorghum saccharatum* (8—12 %), in verschiedenen Ahornen, Palmen, der Birke, sowie in den Stengeln des Mais. (Ananas enthalten neben 11 % Saccharose 2 % Glycosen; Erdbeeren 6,3 bezw. 5 %; Aprikosen 6,0 bezw. 2,7 %.) Im Tierreich ist Saccharose nicht aufgefunden. Im Altertume kannte man von Süfsstoffen nur Honig und Manna; Zucker durch Eindampfen von Rohrsaft wurde zuerst in Ostindien um 300—600 n. Chr. hergestellt. Am Hofe der Chalifen und in Ägypten war der Rohrzucker bereits vor 1000 Jahren allgemein Genufsmittel. Zur Zeit der Kreuzzüge verbreitete sich der Bau des Zuckerrohrs in Nordafrika und im südlichen Europa und erhielt später gröfsere Ausdehnung in Westindien nach Einführung der Sklaven. Heute wird Zucker aus Rohr in fast allen Tropenländern fabrikmäfsig hergestellt und kommt als Kolonialzucker nach Europa. Ein allgemeines Genufs- und gleichzeitig Nahrungsmittel ist der Zucker in Europa erst seit Beginn dieses Jahrhunderts geworden, seit auch in Europa Zucker, und zwar aus der Rübe, in grofsen Massen fabriziert wird. In Nord-Amerika, England und Italien gedeiht weder Rübe noch Rohr (letzteres nur in Louisiana und Texas), so dafs z. B. die Vereinigten Staaten $^9/_{10}$ ihres Bedarfs an Zucker einführen; auch die Kulturversuche von Sorghum in Nord-Amerika und anderen Ländern haben bisher keinen Erfolg gehabt. Ebensowenig haben Zuckerpalmen und -ahorne mehr als lokale Bedeutung gewonnen.

Seit 1860 hat sich die Produktion von Rübenzucker fast verzehnfacht, diejenige aus Rohr verdoppelt; Deutschland erzeugt heute fast $^1/_5$

der Gesamtproduktion. Letztere beträgt heute etwa 6 Millionen Tonnen, davon etwa 3,5 Mill. t aus Rüben und 2,5 Mill. t aus Rohr; doch sind dabei die sehr grofsen Mengen Zucker aus Rohr nicht mitgerechnet, welche unmittelbar verzehrt werden und nicht auf den Weltmarkt kommen, welche Paasche für Britisch-Ostindien allein auf 2 Mill. t schätzt. Die Bevölkerung der Erde zu 1400 Mill. angenommen, hat der Kopf von jenen 6 Mill. t jährlich 4,3 kg zu verzehren; in Deutschland beträgt der Verbrauch auf den Kopf etwa 9 kg (1822 0,75 kg), in Frankreich ebenso viel, in England 35 kg (1891), in den Vereinigten Staaten 30 kg, woraus die Bedeutung des Zuckers als Nahrungsmittel hervorgeht.

Eigenschaften. Saccharose, $C_{12}H_{22}C_{11}$, krystallisiert in grofsen, gut ausgebildeten monoklinen Krystallen, ist in $^1/_2$ T. Wasser von 20°, in $^1/_5$ von 100° löslich, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Saccharose dreht die Ebene des polarisierten Lichts stark nach rechts, ihr spezifisches Drehungsvermögen beträgt für 1—40 prozentige Lösungen (α) D = + 66,6 bis 66,4°, d. h. eine 10 cm lange Zuckerlösung würde, wenn 100 prozentig, die Ebene des Lichtstrahls D um den Winkel (α) = 66,6 bis 66,4° nach rechts ablenken. Für mehr als 40 prozentige Lösungen ist der Winkel (α) kleiner, für wasserfreien Zucker ist (α) D = + 64,0° berechnet. Innerhalb der Grenzen, die bei den üblichen Bestimmungen nicht überschritten werden, ist der Drehungswinkel proportional der Konzentration der Lösung und der Länge der Flüssigkeitsschicht, d. h. der Anzahl der Zuckermoleküle, welche der Lichtstrahl berührt, weshalb man den Rohrzucker quantitativ in der Regel durch Polarisation bestimmt.

Durch Kochen mit Wasser wird Rohrzucker langsam zersetzt, und zwar um so rascher, je höher die Temperatur und je konzentrierter die Lösung ist; durch Säuren wird er invertiert, d. h. unter Aufnahme von Wasser in gleiche Moleküle Dextrose und Laevulose gespalten, wobei das Drehungsvermögen von rechts nach links übergeht. Gegen Basen ist Rohrzucker beständiger, im Gegensatz zu Invertzucker, welcher von Basen leicht, aber von verdünnten Säuren wenig angegriffen wird. Rohrzucker vergärt mit Hefe erst nach voraufgegangener Inversion; durch alkalische Kupferlösung wird er nur sehr langsam oxydiert.

Saccharose verbindet sich mit vielen Metalloxyden zu Saccharaten, mit Kalk z. B. zu löslichem Mono- und Dicalciumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11}$, CaO + H_2O und $C_{12}H_{22}O_{11}$, 2CaO; bei Siedehitze (in der Kälte nur mit einem sehr grofsen Überschufs von Kalk) ensteht das in Wasser unlösliche Tricalciumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11}$, 3CaO + $3H_2O$; dasselbe wird durch Auswaschen mit kaltem Wasser zersetzt unter Lösung von Zucker. Strontian bildet ein Mono- und Distrontiumsakcharat. Diese Saccharate finden technische Verwendung bei der Scheidung und bei der Entzuckerung der Melasse.

Die Saccharate des Baryts, Bleis und Kupfers sind z. T. wegen ihrer Giftigkeit aus der Industrie ausgeschlossen. Kohlensäure zersetzt sämtliche Saccharate leicht und vollständig in Carbonate und freien Zucker.

Saccharose bildet mit Chlornatrium eine leicht lösliche Verbindung, weshalb kochsalzreiche Zuckersäfte, z. B. von Rüben auf salzhaltigem Boden gewachsen, sich zur Fabrikation nicht eignen. Auch andere Salze und organische Stoffe erschweren die Krystallisation des Rohrzuckers, so dafs bei der Fabrikation des Zuckers ein beträchtlicher Teil, bei der Rübe etwa $^1/_{10}$ des Gesamtzuckers, bei einer zuckerarmen mehr, bei den salzärmeren Zuckerrohrsäften weniger, in der nicht mehr krystallisierenden Melasse verbleibt.

Saccharin von Fahlberg. Seit 10 Jahren tritt ein Konkurrent des Zuckers in dem Saccharin auf, welches von Fahlberg in einer Fabrik in Westerhüsen bei Magdeburg künstlich aus Toluol dargestellt wird. Toluol wird mit Sulfurylchlorid in die Chloride der Toluolsulfosäuren (Ortho- und Para-) übergeführt; das flüssige Orthochlorid wird, nach Abtrennung vom festen Parachlorid, in das Amid, $C_6H_4 <^{CH_3 \; (1)}_{SO_2-NH_2 \; (2)}$, und dies durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in das Anhydrid der Orthosulfaminbenzoësäure, $C_6H_4 <^{CO}_{SO_2}> NH$, oder Orthobenzoësulfinid, d. i. Saccharin, umgewandelt. Da dasselbe in kaltem Wasser schwer löslich ist, so kommt noch ein „leicht lösliches Saccharin", das Natronsalz $C_6H_4 <^{CO}_{SO_2}> NNa$, in den Handel. Saccharin besitzt ein 250 mal so starkes Süfsungsvermögen als der Rohrzucker, ist wie es scheint unschädlich für den Organismus, von dem es nicht resorbiert, sondern unverändert wieder abgeschieden wird, und wirkt gleichzeitig stark antiseptisch. Bei seinem ziemlich billigen Preis (1 kg 80 Mk.) kann es als Süfsungsmittel mit dem Rohrzucker konkurrieren, doch ist sein Geschmack nicht so rein süfs, wie der des Rohrzuckers, namentlich wenn es nicht chemisch rein ist. Nährwert wie Zucker besitzt Saccharin gar nicht; man giebt ihm denselben durch Zumischen von reinem billigen Stärkezucker. Es findet bislang Anwendung für Zuckerkranke, auch als Zusatz zu Stärkezuckersirupen in der Zuckerbäckerei und zum Einmachen von Früchten, wozu es wegen der antiseptischen Eigenschaften besonders geeignet ist. In einigen Ländern ist Saccharin in Nahrungs- und Genufsmitteln verboten, in anderen wird es als Arzeneiware behandelt.

Dulcin, NH_2-CO-NH-$C_6H_4 . O . C_2H_5$, ein anderer Süfsstoff, ist Phenetolcarbamid, und wird aus p-Amidophenetol seit kurzem fabrikmäfsig erzeugt. Es soll 200 mal so süfs als Rohrzucker und rein süfs schmecken und ganz unschädlich sein. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

Rübenzucker.

Geschichtliches. Der Berliner Chemiker Marggraf entdeckte 1747 in einer Anzahl einheimischer Pflanzen, besonders in der Rübe, krystallisierbaren Zucker. Seine Entdeckung blieb zunächst ohne praktische Folgen; erst 1799 errichtete sein Schüler Achard die erste Zuckerfabrik zu Cunern in Schlesien; doch hatte auch dieser, sowie andere Männer, wie Hermbstädt, Lampadius, Koppy u. a., wegen technischer Schwierigkeiten und mangelhafter Reinigungsmethoden (Achard reinigte den Saft mit Schwefelsäure und erhielt nur 4—5 % Rohzucker aus 100 Rübe) zunächst wenig Erfolg. Auch durch die von Napoléon I. verfügte Kontinentalsperre, welche dem Kolonialzucker die Häfen des Kontinents verschlofs, trat in Deutschland und Frankreich nur ein vorübergehender, mit dem Sturz Napoléons wieder verschwindender Aufschwung ein. Die Industrie wurde aber lebensfähig durch Verbesserung der Kalkscheidung, durch Einführung der Filtration des Saftes über Knochenkohle und namentlich durch Vervollkommnung der mechanischen Seite der Fabrikation, durch Einführung des Eindampfens im Vakuum mittels gespannten Dampfes. Der Aufschwung ging von Frankreich aus, wo gegen Ende der 20er Jahre 50 Fabriken bestanden; in Deutschland machte die Industrie erst seit den 40er Jahren wieder Fortschritte, doch bezeichneten Liebig und noch 1851 Knapp dieselbe als eine „üppig wuchernde Treibhauspflanze, die auf Kosten des Ganzen gepflegt werde und keine Zukunft habe“. Heute gehört die Rübenzuckerindustrie zu den am vollkommensten ausgebildeten chemischen Industrieen, und hat ihre höchste Blüte in Österreich-Ungarn und Deutschland erreicht.

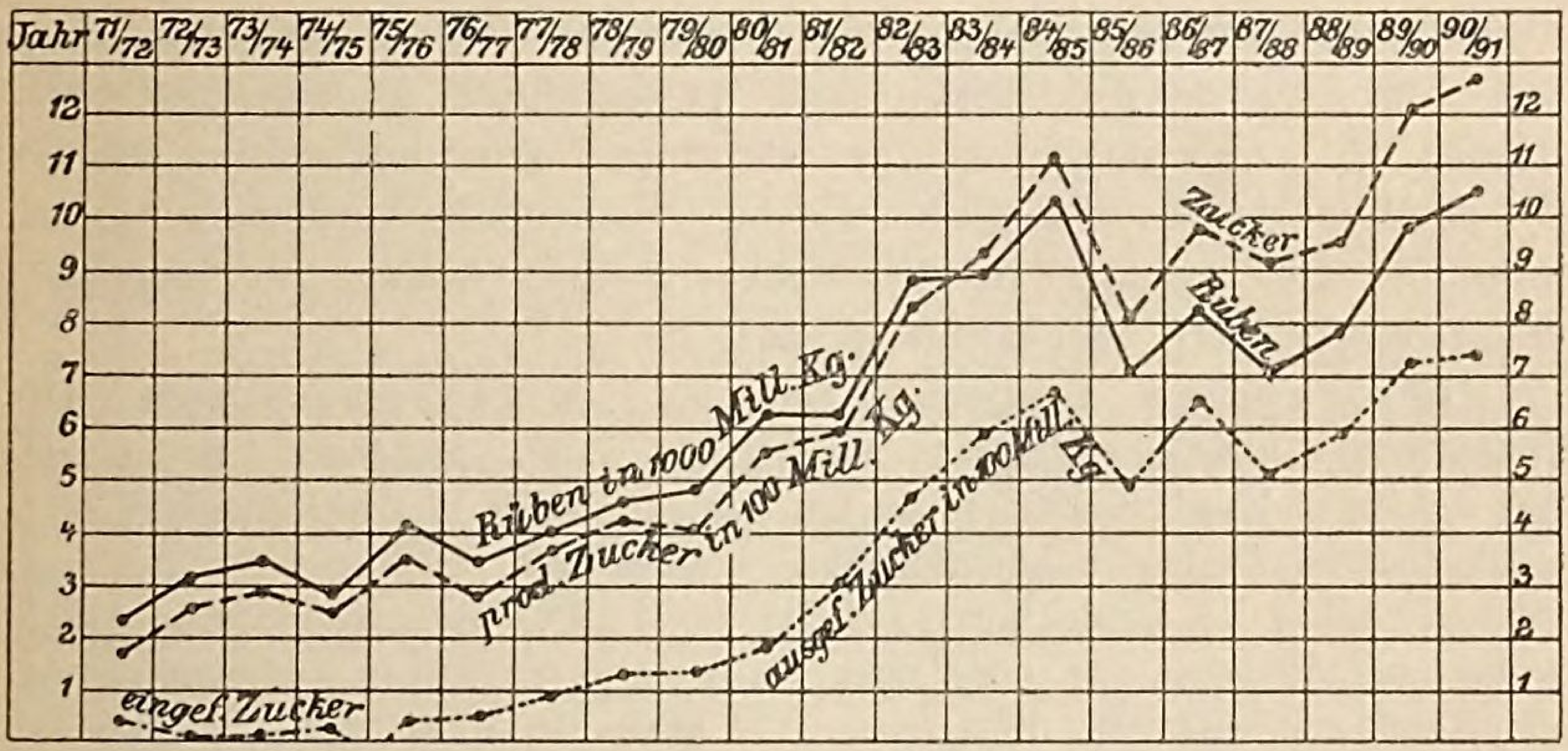
Statistisches. Im Jahre 1891/92 wurden in Deutschland 9,5 Mill. Tonnen Rüben in 403 Fabriken verarbeitet und daraus 11,44 Mill. DCtr. Rohzucker gewonnen. Die Zunahme der Produktion von 1871/2 bis 1890/91, sowie die frühere Einfuhr von Zucker und das rasche Steigen der Ausfuhr seit 1876/7 zeigt die S. 351 folgende graphische Darstellung übersichtlich. Ausgeführt wurden 1891/92 4,37 Mill. DCtr. Roh- und 2,3 Mill. DCtr. Raffinadezucker, eingeführt nur 77000 DCtr.; der Verbrauch im Inlande ergiebt sich aus Produktion + Einfuhr — Ausfuhr.

Zur Herstellung von 1 kg Rohzucker waren 1836 erforderlich 18 kg Rüben, 1850 nur 13,8 kg, 1870: 11,9, 1891/92: 8,29, ein Fortschritt, der in der Veredelung der Rübe und in der Verbesserung der Arbeitsmethoden seine Ursachen hat, und durch die deutsche Besteuerungsart wesentlich gefördert ist (s. u.). Da der Verbrauch bei weitem nicht so gestiegen ist, wie die Produktion, so ist Deutschland jetzt mit dem gröfsten Teil des Erzeugnisses auf die Ausfuhr angewiesen, von welcher mehr als die Hälfte nach England geht.

Die Produktion an Rübenzucker betrug 1889/90:

Deutschland	1 235 000 t
Österreich-Ungarn	743 000 „
Frankreich	778 000 „
Rufsland	430 000 „
Belgien	203 000 „
Niederlande, Dänemark, Schweden etc. .	120 000 „
Sa.	3 509 000 t

Rübenzucker in Deutschland



Verarbeitete Rübenmenge in 1000 Mill. kg.
Produzierter Zucker in 100 Mill. kg.
Ausgeführter Zucker in 100 Mill. kg (nach Abzug der Einfuhr).
Eingeführter Zucker in 100 Mill. kg (nach Abzug der Ausfuhr).

England, Spanien, Italien, Portugal, Norwegen etc. besitzen keine oder nur unbedeutende Rohzuckerindustrieen. England besitzt aber grofse Raffinerien; es führt 14 Mill. DCtr. Zucker, meist aus Deutschland, Ost- und Westindien ein, im Werte von 40 Mill. Mk. jährlich.

Wirtschaftliches. Die hohe wirtschaftliche Bedeutung der Rübenzuckerindustrie liegt darin, dafs 1. das Inland vom Auslande unabhängig geworden ist; 2. der Zucker, der früher nur ein Genufsmittel für den Wohlhabenden war, ein auch dem Unbemittelten zugängliches Genufs- und leicht verdauliches Nahrungsmittel geworden ist; 3. die Landwirtschaft wesentlich gehoben ist a) durch Produktion eines wertvolleren Erzeugnisses, denn im Zucker steckt mehr Intelligenz als im Getreide; b) weil die Zuckerrübe dem Boden bei rationellstem Betriebe wesentlich nur Kohlenhydrat entzieht, welches aus Bestandteilen der Atmosphäre gebildet wird, während Getreide mit den verkauften Körnern dem Boden auch stickstoffhaltige Stoffe und Salze dauernd entziehen; c) durch Verbesserung der Bodenkultur und der Ertragfähigkeit überhaupt, insofern die Rübe mit ihren langen Wurzeln der Tiefkultur bedarf und ver-

besserte Bearbeitungswerkzeuge und ferner die allgemeinere Anwendung von Kunstdünger eingeführt hat.

Die Besitzer der Zuckerfabriken sind in Deutschland fast immer zugleich Rübenbauer (Landwirte), welche zu Aktiengesellschaften vereinigt, jährlich eine bestimmte Menge Rüben der Fabrik einzuliefern haben, und dieselben nach dem Gewicht, z. T. nach dem Zuckergehalt bezahlt bekommen; aufserdem den Reingewinn der Fabrik teilen. Die Fabriken arbeiten nur 2—4 Monate des Jahres, unmittelbar nach der Ernte, von Ende September an; man sucht die „Campagne“ immer noch abzukürzen, weil die Rüben beim Lagern an Zucker verlieren, infolge von Zersetzung in Kohlensäure und Wasser durch Atmung; der Verlust beträgt $^1/_2$—1 $^0/_0$ im Monat von 100 Rüben beim Lagern in „Mieten“, erheblich mehr an der Luft, wo bald gänzliches Verderben eintreten kann. — Die Arbeiter in den Zuckerfabriken können im Sommer in der Landwirtschaft beschäftigt werden.

Besteuerung. Deutschland hatte bis 1888 Materialsteuer; 1 DCtr. geköpfte und gewaschene Rüben wurden mit 1,7 Mk. besteuert. Da man aber nur den im Inlande verkauften Zucker besteuern will und der ausgeführte mit ausländischem Zucker konkurrenzfähig bleiben soll, so wurde für den ausgeführten Zucker die Steuer mit 17,25 Mk für 1 DCtr. Rohzucker zurückgezahlt, wobei eine Ausbeute von 1 kg Zucker aus 10,15 kg Rüben angenommen war. Von 1869—86 betrugen diese Sätze 1,6 bezw. 18 Mark, bei Annahme einer Ausbeute von 1 : 11,25. In Wirklichkeit ist aber die mittlere Ausbeute eine erheblich gröfsere gewesen, als jene Sätze im Interesse der schlechteren Rüben annahmen, nämlich 1886 1 : 9,2 statt 1 : 11,25, so dafs der Staat den Zuckerfabrikanten in der Export-Vergütung eine erhebliche Prämie zahlte. Der Staat erhielt 1886 für 11,25 DCtr. Rüben $11{,}25 \times 1{,}6 = 18$ Mk. und zahlte für die daraus dargestellten 1,223 DCtr. Zucker 22 Mk. statt jener 18, mithin für die ausgeführten 6,7 Mill. DCtr. 22 Mill. Mk. (1887 noch mehr) Prämie. Infolgedessen war die Reinertrag der Zuckersteuer in Deutschland von 60,6 Mill. Mk. (1873/4) allmählich auf 14,7 Mill. (1887/8) zurückgegangen.

Um den Ertrag der Zuckersteuer wieder zu heben und die einer Industrie von der Gesamtheit der Steuerzahler geschenkte Exportprämie zu beseitigen, hat Deutschland seit dem 1. August 1892 die Materialsteuer durch die Konsumsteuer (Verbrauchsabgabe) ersetzt, nachdem als Übergang von 1888 bis 1892 eine gemischte Besteuerung bestanden hatte. Seit 1892 ist nur der in den freien Verkehr im Inlande tretende Zucker (Konsumzucker) mit einer Steuer von 18 Mark für 100 kg belastet, während der ausgeführte Zucker steuerfrei ist. Weil damit aber die Exportprämie fortfallen würde, zahlt der Staat bis zum 1. August 1895 für 100 kg ausgeführten Rohzucker eine „offene“ Prämie von 1,25 Mk., von da bis 1. August 1897 1 Mk.; von 1897 an wird die Prämie ganz fortfallen.

Voraussetzung bei dieser Abschaffung der Prämien ist, dafs auch die übrigen Staaten dem Beispiel Deutschlands folgen werden, sonst wird die deutsche Zuckerindustrie auf dem Weltmarkt einen sehr schwierigen Stand bekommen;

einstweilen haben andere Staaten, namentlich Frankreich noch eine sehr hohe Exportprämie, (s. u.). Ferner wird befürchtet, dafs das Verlassen der Materialsteuer überhaupt die Zuckerindustrie schädigen werde. Die Materialsteuer hat wie kein anderes Mittel zur Veredelung der Rübe beigetragen, denn die Materialsteuer belastet den Zucker reicher Rüben viel weniger als den zuckerarmer. Bei der Verbrauchsabgabe, welche vom Fabrikat erhoben wird, fällt dieser Gewinn aus der besseren Rübe fort; jedoch nicht ganz, denn es wird immer noch eine bessere Rübe mit weniger Kosten zu entzuckern sein als eine schlechte, und so ist zu hoffen, dafs der intelligente deutsche Rübenbauer auch künftig in seinen Veredelungsversuchen nicht nachlassen wird.

Die Erhebung der Verbrauchsabgabe erfordert eine fortwährende Kontrolle der Zuckerfabriken und der Zuckerlager durch Steuerbeamte, welche sehr kostspielig und für den Fabrikanten sehr lästig ist; sie erfordert ferner genaue Analysen sämtlicher Fabrikate, die für die Nachprodukte, Sirupe und Melasse schwierig sind und früher überhaupt unmöglich waren. Bei der Materialsteuer wurde nur die zur Verarbeitung kommende Rübe gewogen, im übrigen war der Betrieb ohne Steuerkontrolle. Trotz dieser Übelstände ist die heutige Verbrauchsabgabe als die bessere Besteuerungsart anzuerkennen, und der Reinertrag der deutschen Zuckersteuer hat sich 1891/92 wieder auf 72 Mill. Mk. gehoben, einschl. des Eingangszolles für eingeführten Zucker, welcher 3,1 Mill. Mk. betrug (100 kg 36 Mk.). — Im Grofshandel wird der Zucker in Deutschland als unversteuerter Rohzucker und als Raffinade mit Verbrauchsabgabe gehandelt; ersterer, von 92° Rendement, kostete Dezember 1892 in Magdeburg, dem Mittelpunkte des deutschen Zuckerhandels, 29 Mk., wovon beim Export die Prämie (Mk. 1,25) abgeht; letzterer 55,5 Mk. für 100 kg.

In Österreich-Ungarn ist schon seit 1888 die reine Verbrauchsabgabe eingeführt, im Betrage von 11 fl. für 100 kg; dazu zahlt der Staat bei der Ausfuhr eine Prämie von 1,50—2,30 fl., jedoch höchstens 5 Mill. fl. für die ganze Zuckerindustrie. Bei der früheren „Pauschalierungssteuer“ wurde die Steuer u. a. nach dem Inhalt der Diffuseure berechnet, so dafs der Fabrikant gezwungen war, möglichst schnell zu arbeiten, unter Vergeudung von Rohstoff in sehr kleinen Diffuseuren. Die Verbrauchsabgabe hat den Betrieb der Fabriken vollständig verändert, die kleinen Diffuseure sind durch gröfsere ersetzt und die Arbeit ist wieder eine rationellere geworden.

Frankreich hat, um Deutschlands Vorsprung wieder einzuholen, 1884 die Wahl gelassen zwischen seiner älteren Fabrikatsteuer und der ganz nach Deutschlands Muster eingerichteten Materialsteuer mit sehr hoher Ausfuhrprämie; der Staat zahlte 1889/90 etwa 80 Mill. Frks. Prämien. Die Industrie hat sich seitdem gewaltig gehoben; 1881/82 erzielte sie eine Durchschnittsausbeute von 1 Zucker aus 16,1 Rüben, 1889/90 von 1 : 8,7, so dafs die französische Rübe und Arbeit der deutschen und österreichischen wieder ebenbürtig geworden sind.

Die Rübe,

eine Varietät der *Beta vulgaris*, ist durch Kultur sehr veredelt, d. h. eigentlich entartet; sie hat Neigung, wieder in die alte Art zurückzu-

schlagen, sich zu verschlechtern, weshalb das Festhalten der zuckerreichen Abart durch Auswahl von gutem Samen wichtig ist. Man unterscheidet viele Varietäten: Schlesische, Imperial-, Electoral-, Vilmorin-, Quedlinburger u. a. Rüben. Die Zuckerrübe gedeiht nur in gemäfsigten Klimaten, am besten in Mitteldeutschland, Böhmen, Nordfrankreich, Belgien, Mittel- und Südrufsland; die beste deutsche Rübe steht an Zuckergehalt dem Zuckerrohr gleich. Sie erfordert zum Gedeihen gemäfsigte Temperatur und mäfsige Regenmengen, ihr Zuckergehalt in guten Rübenjahren ist erheblich gröfser als in schlechten. Sie bedarf wegen ihrer langen Wurzeln der Tiefkultur, eines schweren Bodens und reichlicher Phosphat- und Salpeterdüngung; Kalidüngung ist bisher weniger erfolgreich gewesen. 1 ha liefert heute im Mittel in Deutschland 40 DCtr. Zucker, in einigen Gegenden über 60 DCtr., 1870 nur die Hälfte. Ein Feind der Rübe ist namentlich ein an der Wurzel lebendes Insekt, die Nematode, welche durch Anpflanzung von Fangpflanzen (Sommerrübsen) auf dem infizierten Boden erfolgreich bekämpft wird.

Zusammensetzung. Die Rübe besteht im Mittel aus 4% Mark (Zellgewebe) und 96% Saft, oder nach Scheibler aus 4,7% Marksubstanz, 5% vom Mark gebundenem Wasser und 90,3% Saft. Das Mark enthält neben Cellulose und unlöslichen Eiweifsstoffen Arabinsäure und Paraarabin, beides in Wasser unlösliche Stoffe $C_{12}H_{22}O_{11}$; erstere wird durch Kochen mit Basen gelöst, auch beim Lagern der Rüben kann teilweise Zersetzung und Lösung eintreten. Die Rübe enthält 10—18% Zucker, 1—1½% organische Nichtzuckerstoffe und 0,5—1% Salze. Der Zucker ist fast reine Saccharose, selten finden sich mehr als Spuren von Invertzucker in frischen Rüben, in eingemieteten mehr, durch Einwirkung der Pflanzensäuren auf Saccharose entstanden.

Ein regelmäfsiger Begleiter der Saccharose in der Rübe ist der Pluszucker, Raffinose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ (S. 343), ein in Nadeln krystallisierender, stark rechts drehender Zucker ($(\alpha)D = 104{,}5$), identisch mit Melitose aus Eucalyptusmanna und mit Gossypose aus Baumwollsamen, welcher sich in gröfseren Mengen in der Melasse und den Nachprodukten anhäuft, und bei der Bestimmung des Zuckers durch Polarisation einen scheinbaren Gehalt von mehr als 100% Zucker angeben kann. Die Zuckerbestimmungen oft noch mehr beeinträchtigende Stoffe sind Dextran oder Gärungsgummi, Galaktan u. a., amorphe Stoffe $C_6H_{10}O_5$, welche sich aus Zucker oder den Marksubstanzen durch Gärungsvorgänge bilden können, in heifsem Wasser und in Basen löslich, durch Bleiessig nicht fällbar, in Alkohol unlöslich, mehr als 200° nach rechts drehend.

Der Rübensaft enthält ferner Pflanzensäuren: Oxalsäure, Äpfel-, Wein-, Citronen-, Malon-, Tricarballyl-, Aconit-, Gerbsäure u. a.; Eiweifs, welches links dreht und leicht in Zersetzung übergeht; Betaïn oder

Trimethylglygocoll, $C_5H_{11}NO_2$ (0,1 % in reifen, 0,25 % in unreifen Rüben); Asparagin, $C_2H_3(NH_2)$ $(CONH_2)$ $(COOH)$, links drehend, und das homologe Glutamin, beide optisch aktiv, und beim Kochen mit Basen unter Ammoniakentwickelung in Asparaginsäure bezw. Glutaminsäure übergehend; Leucin und Tyrosin, zum Teil erst im Betriebe aus Eiweifs gebildet; etwas Fett und Farbstoffe. — In den Mineralstoffen herrscht Kali vor (50 %); dazu Phosphorsäure (10—15 %), Natron, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Salzsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure; in französischen Rüben findet sich viel Salpetersäure.

Reinheitsquotient. Der Wert der Rübe ist aufser vom Zuckergehalt abhängig von der Menge der Nichtzuckerstoffe; je mehr von letzteren, um so mehr Saccharose bleibt unkrystallisierbar in der Melasse. Man nennt das Verhältnis von Zucker zur Gesamttrockensubstanz des Saftes, mit 100 multipliziert, seinen Reinheitsquotienten; ein Saft z. B. mit 14 % Zucker und 16 % Trockensubstanz hat den Reinheitsquotienten $\frac{14}{16} \times 100 = 87{,}5$. Bei der Wertberechnung der Rübe müssen die Nichtzuckerstoffe doppelt in Rechnung gesetzt werden, weil sie nicht blofs die Ausbeute an vorhandenem Zucker vermindern, sondern auch die Arbeit für den ausgebrachten Zucker verteuern.

Man bestimmt den Zucker ausschliefslich durch Polarisation, in Deutschland mit dem Polarisationsapparat von Scheibler-Ventzke-Soleil oder dem vollkommeneren Halbschattenapparat von Schmidt & Haensch (Näheres s. Landolt, das „optische Drehungsvermögen"). Da viele Nichtzuckerstoffe die Polarisation stark beeinflussen, zieht man den gewogenen Rübenbrei im Soxhletschen Apparat (S. 315) mit Alkohol aus, welcher viele Nichtzuckerstoffe nicht auflöst, und fällt den Rest dieser (nicht vollständig) mit Bleiessig aus. Der Trockenrückstand wird gewöhnlich (ungenau) durch Spindeln mit dem Saccharometer von Brix ermittelt, welches die Gewichtsprozente reiner Rohrzuckerlösungen bei 17,5° C. anzeigt.

Betrieb.

Der Betrieb der Rüben-Rohzuckerfabriken zerfällt in 1. Saftgewinnung, 2. Reinigung des Saftes, 3. Konzentrierung des Saftes und 4. Verarbeitung der Füllmasse. In der Regel stellen die Rohzuckerfabriken nur Rohzucker her, manche Fabriken gleichzeitig Konsumzucker; gewöhnlich erfolgt das 5. Raffinieren des Rohzuckers und die Herstellung von Konsumzucker in besonderen Raffinerien. In Frankreich und Belgien wird zuweilen auch die Rohzuckerarbeit nach dem System Linard in zwei getrennten Fabriken vorgenommen; im Mittelpunkt des Rübenbaus befinden sich kleine Saftstationen, welche nur den Saft abscheiden

und, nachdem er zur Haltbarmachung mit etwas Kalk versetzt ist, in unterirdischen Rohrleitungen der Zentralfabrik zuführen. So verarbeitet die gröfste Zuckerfabrik der Erde, Wanze in Belgien, den Saft von 25000 DCtr. Rüben täglich, welcher ihr von 13 Stationen in 56 km langen Leitungen zugeführt wird. Frankreich besafs 1889/90 neben 373 Zuckerfabriken 96 Saftstationen mit 811 km Rohrleitungen. Die gröfseren deutschen Rohzuckerfabriken sind auf 4000 DCtr. Rüben und mehr täglich eingerichtet.

1. **Saftgewinnung.** Man gewann früher den Saft allgemein durch Pressen, jetzt fast nur durch Diffusion.

Zum Zweck des Pressens mufsten die Rüben mittels Reibmaschinen zu einem feinen Brei zerrieben werden, wozu die Reibmaschinen von Thierry und Champonnois, ähnlich den heutigen Kartoffelreiben (s. Stärke), dienten. Der Brei wurde zwischen Prefstüchern hydraulisch oder in kontinuierlichen Walzenpressen ausgeprefst. Die Prefsverfahren gestatteten nicht die vollständige Gewinnung des Zuckers, waren auch ziemlich unsauber, gaben aber wertvolle Rückstände für die Viehfütterung. Ausschleudern des Rübenbreis in Centrifugen und systematisches Auslaugen (Maceration) haben keinen dauernden Eingang gefunden.

Von den bis jetzt bekannten Saftgewinnungsverfahren ist das beste die Diffusion, von J. Robert in Seelowitz (Mähren) 1866 erfunden; dasselbe hat sich in Österreich-Ungarn und Deutschland rasch eingebürgert und jetzt auch in Frankreich und Rufsland die alten Pressen verdrängt. Zur Diffusion werden die Rüben zu regelmäfsig geformten dünnen Schnitzeln zerkleinert und mit warmem Wasser zusammengebracht. Die konzentrierte in Zellen eingeschlossene Zuckerlösung diffundiert durch Osmose (Dialyse) durch die Zellwände in das umgebende Wasser, während Wasser von aufsen nach innen tritt; durch Erwärmen wird die Diffusion sehr beschleunigt. Da die Zellen nicht sämtlich unmittelbar mit Wasser in Berührung sind, so mufs die Diffusion durch eine mehr oder minder dicke Schicht von Zellen hindurch stattfinden. Zerrissene Zellen werden einfach ausgelaugt.

Da von den gelösten Stoffen des Rübensaftes am raschesten die Salze, dann der Zucker, schwerer die nicht krystallisierenden Colloide: Eiweifs, Gummi etc. diffundieren, so hoffte man durch die Diffusion eiweifsärmere reinere Säfte zu bekommen als durch Pressen. Diese Erwartung hat sich jedoch nicht erfüllt; durch die lange Berührung mit Flüssigkeit treten auch die löslichen Nichtzuckerstoffe vollständig in die äufsere Lösung über, doch erzielt man den Saft wenigstens ziemlich frei von suspendierten Fasern. — Durch systematisches Diffundieren in mehreren, zu einer Batterie vereinigten Gefäfsen, gelingt es, eine Lösung von nahe derselben Konzentration herzustellen, wie der Saft der Zellen sie besitzt, und den Zucker bis auf einen unbedeutenden Rest, gewöhnlich

bis $^1/_4\,^0/_0$ auszuziehen; die Arbeit ist eine sehr saubere, erfordert weniger Handarbeit, ist weniger von der Achtsamkeit der Arbeiter abhängig, und weniger kostspielig als das Prefsverfahren.

In Deutschland arbeiteten:

	Fabriken überhaupt	mit Pressen	mit Centrifugen	mit Maceration	mit Diffusion
1871/72	311	216	18	25	52
1881/82	343	16	1	2	324
1891/92	403	3	—	—	400

Auch in Frankreich, wo sich das Prefsverfahren am längsten gehalten hat, ebenso in Österreich-Ungarn, Rufsland etc. wird jetzt nur noch mit Diffusion gearbeitet.

Reinigung der Rübe. Die auf dem Felde geköpfte Rübe (der Kopf ist arm an Zucker) gelangt vom Wagen ins Rübenhaus, und von da, ohne zu lagern, in die Rübenschwemme, eine etwa 30 cm breite, in Cement gemauerte Rinne, mit schwachem Gefälle, in welcher Wasser die Rüben fortbewegt und gleichzeitig den gröfsten Teil des Schmutzes abwäscht; dann heben Elevatoren die Rüben in die Waschmaschinen. Die Trommelwaschmaschinen sind halb in Wasser liegende gelochte eiserne Trommeln, welche durch Dampfkraft langsam gedreht werden; an einer Seite treten die Rüben ein, werden durch schräg gestellte Schaufeln fortbewegt und am anderen Ende durch Fangkörbe ergriffen und ausgeworfen. In dem Steinklauber wird die Rübe durch Schläger, die mit einer horizontalen Welle rotieren, bearbeitet, zur Entfernung der zwischen den Wurzelfasern festsitzenden Steinchen. Die neuere Quirlwäsche besteht aus einem langen offenen Trog, worin eine horizontale mit Schlägern besetzte Welle kreist, die Rüben mechanisch bearbeitet und gleichzeitig fortbewegt; Wasser fliefst den Rüben entgegen. — Nach der Wäsche führt ein Elevator die Rüben zur Wage; bei der früheren Materialsteuer wurde das Wägen vom Steuerbeamten ausgeführt.

Schnitzel. Den Rübenschnitzeln giebt man zweckmäfsig eine Dicke von 4—6 mm, je feiner sie werden, um so mehr Zellen werden geöffnet und um so mehr nähert sich die Diffusion der Auslaugung. Zum Zerschnitzeln dienen Messer mit Zickzackschneide, welche ähnlich wie die Tischlerhobel in einem Gehäuse (Messerkasten) befestigt werden, und an der Rübe hinfahrend, einzelne

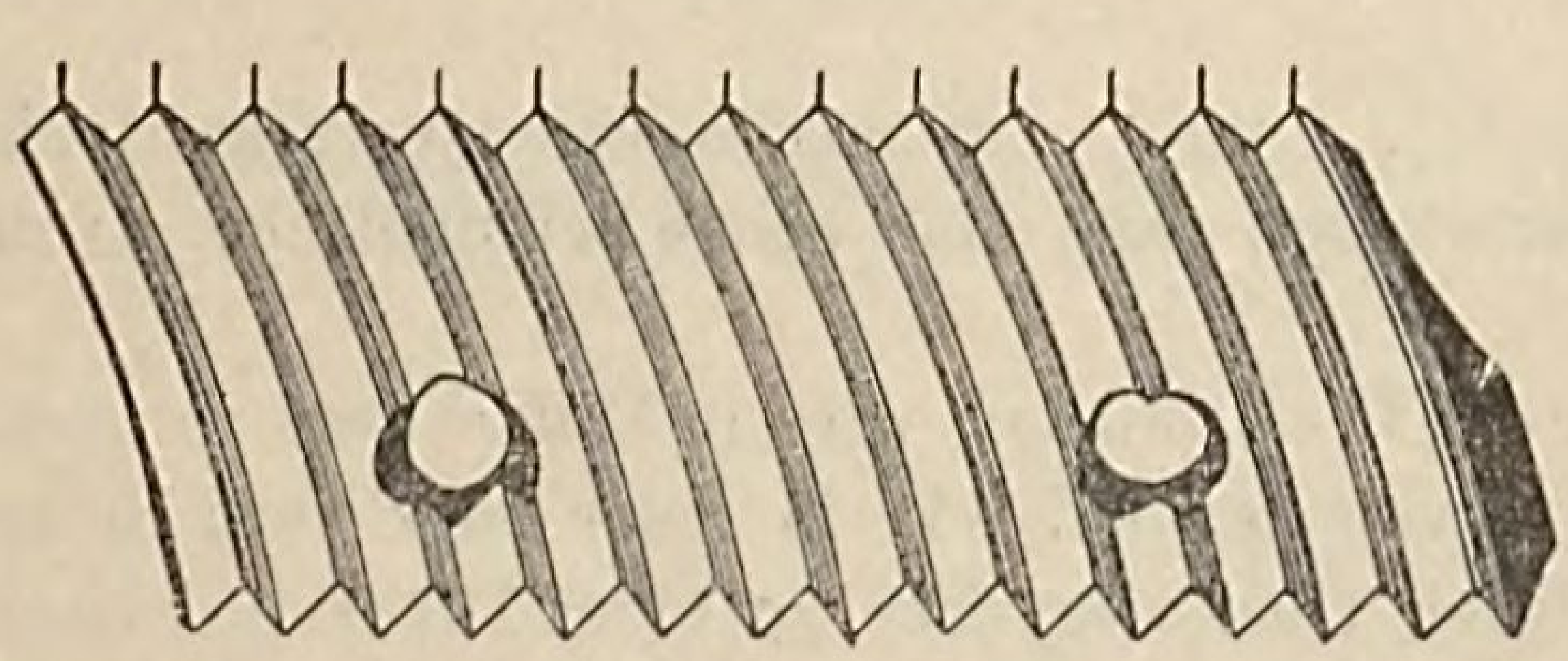


Fig. 112.

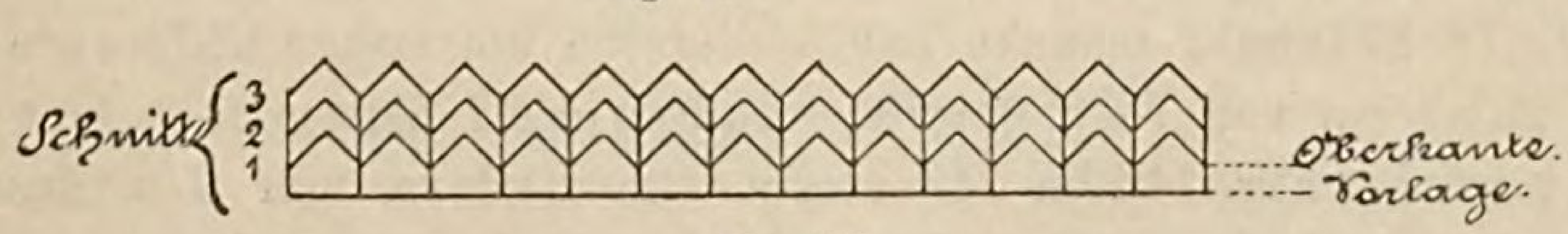
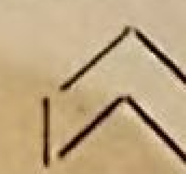


Fig 113.

Anm. Fig. 112 ist aus Versehen verkehrt gedruckt, die Schneide des Messers befindet sich oben.

Schnitzel abtrennen. Die Messerkasten werden in eine horizontale kreisförmige Scheibe eingelegt, mit welcher sie sich um eine senkrechte Axe drehen. Über der Scheibe befindet sich ein Cylinder zum Einwurf der Rüben, welche durch Eigengewicht auf die Messer drücken; diese zerschnitzeln vorbeifahrend die Rüben (Fig. 114).

Die Messer haben eine einfache Zickzackschneide (Königsfelder), und werden aus geripptem Stahlblech hergestellt; oder eine Dachrippenschneide, wie Fig. 112 zeigt; letztere schneiden Schnitzel vom Querschnitt  in Reihen ab, nach Fig. 113. Wenn diese Messer nicht genau eingesetzt sind, so dafs jedes in die Furchen eingreift, welche das vorhergehende geschnitten hat,

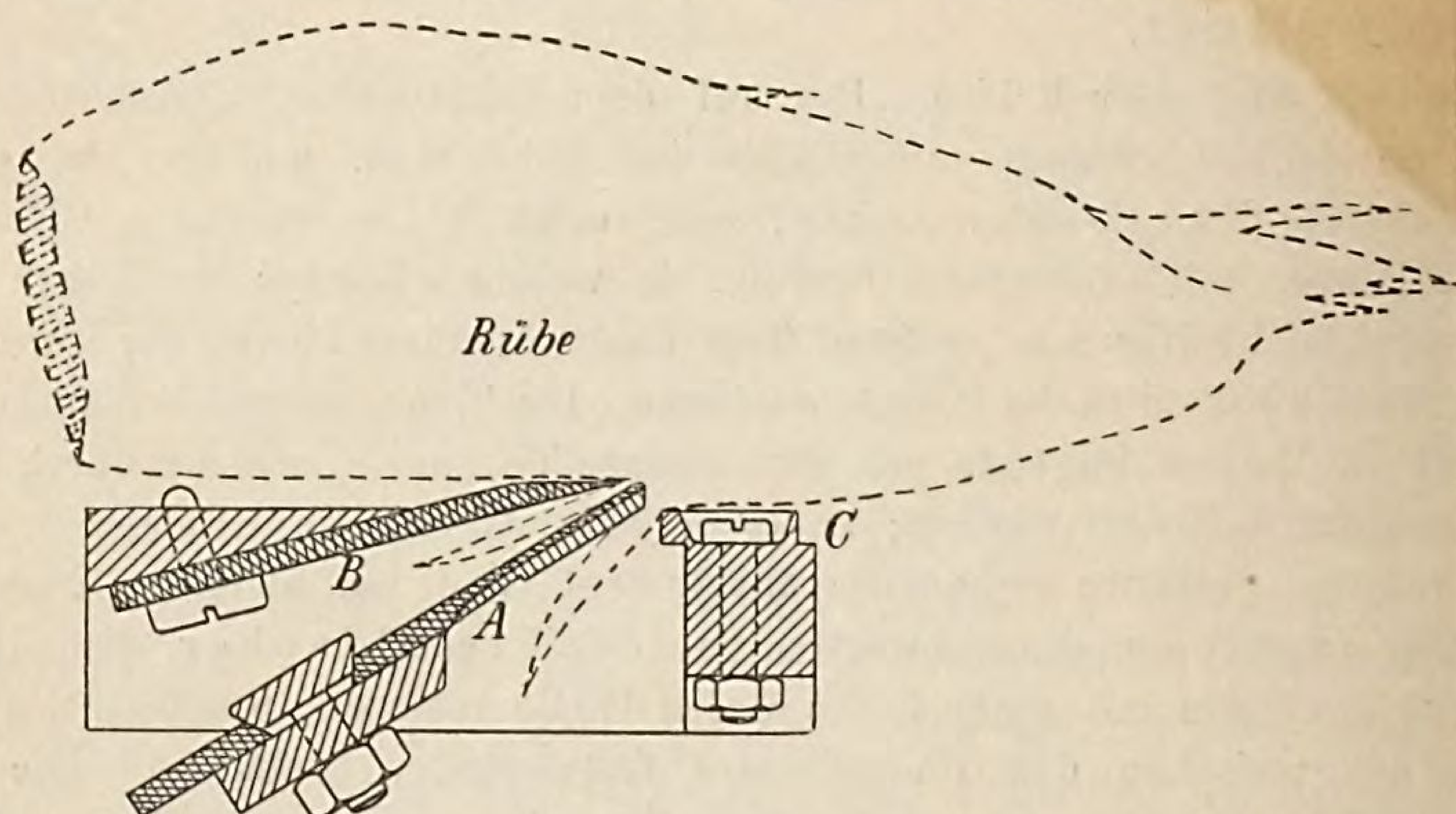


Fig. 114.

so entstehen viel Schnitzeltrümmer, was durch das neue Doppelmesser von Bergreen, Fig. 114, vermieden wird. Das vordere der beiden Bergreen-Messer A besitzt eine einfache Zickzackschneide, das Hintermesser B eine ebene Schneide; beide zusammen schneiden von der Rübe auf einmal zwei Reihen

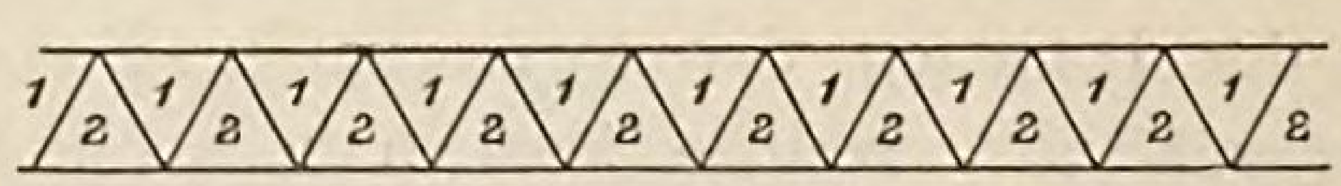


Fig. 115.

Schnitzel ab, Fig. 115, 1 und 2, sämmtlich vom Querschnitt eines gleichseitigen Dreiecks, und hinterlassen stets eine ebene Schnittfläche, so dafs kein Mus entstehen kann.

Diffuseure. Die Diffusion wird in Diffuseuren vorgenommen, stehenden eisernen Cylindern, von denen 7—12 in einer oder zwei Reihen oder im Kreise aufgestellt und durch Übersteigrohre zu einer Diffusionsbatterie vereinigt sind. Die meisten Zuckerfabriken besitzen eine Batterie zu 10—12 Diffuseuren von je 30—50 hl Inhalt, manche haben dieselbe um einige Diffuseure vermehrt und in 2 Batterien von 7—8 geteilt, wodurch die Leistungsfähigkeit erheblich vermehrt wird. Fig. 116 bis 118 zeigen eine Batterie von 10 Diffuseuren. In das obere Mannloch des Diffuseurs, welches mit Deckel und Gummiring leicht und

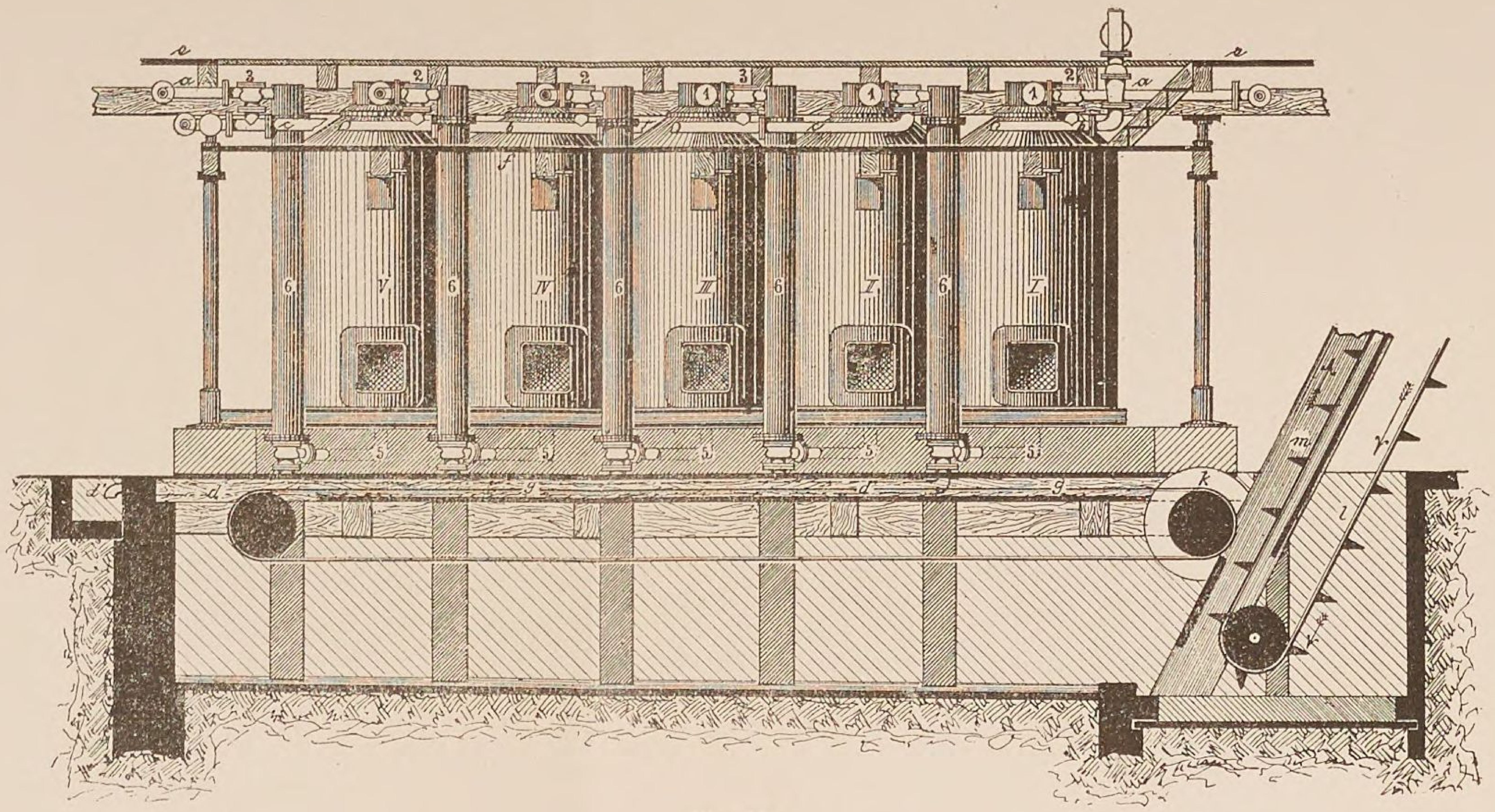


Fig. 116.

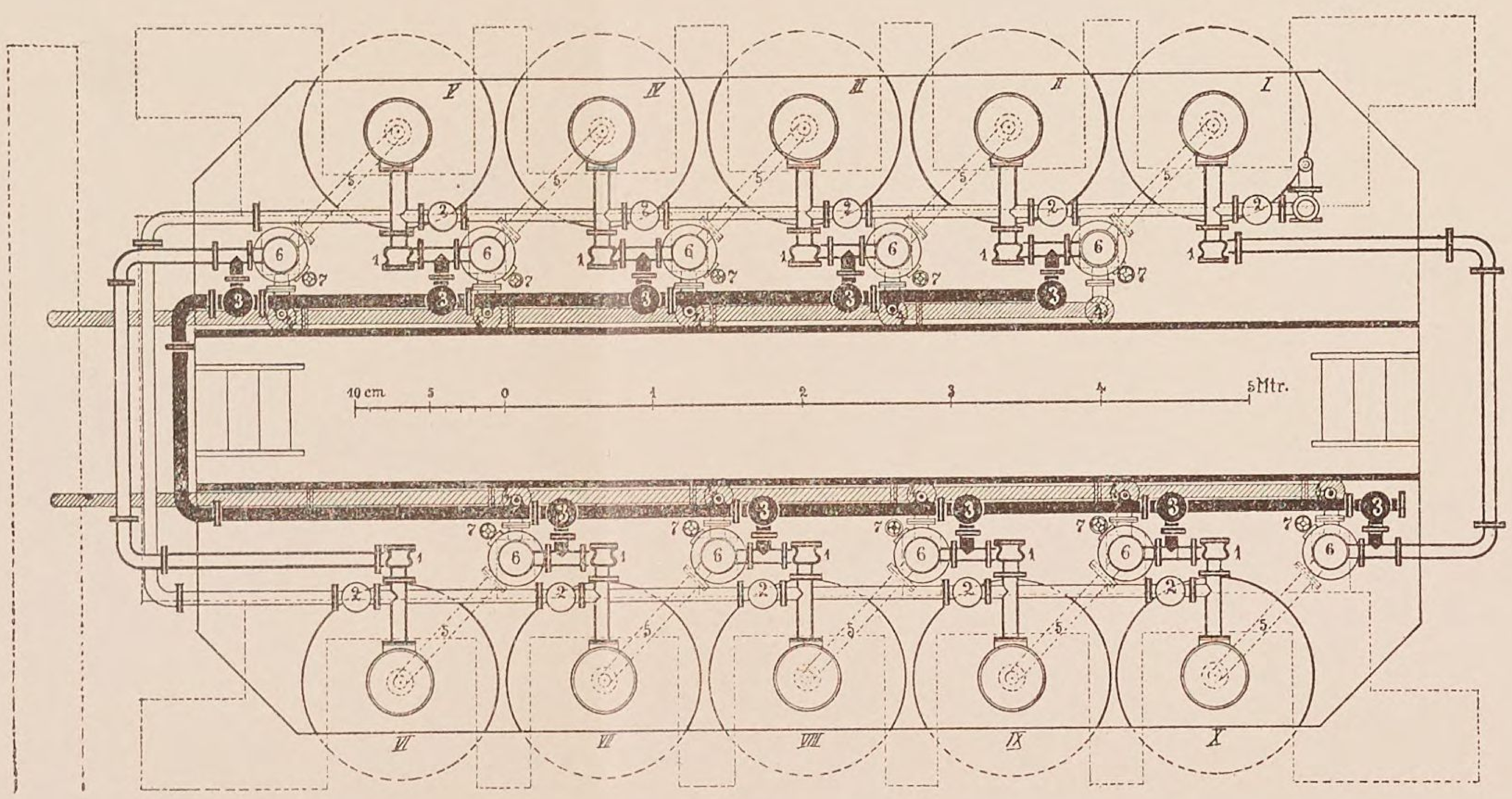


Fig. 117.

Tafel III zu Ost, Technische Chemie. 2. Aufl.

fest zu schliefsen ist, werden die frischeu Schnitzel eingefüllt, und zuckerfrei unten seitlich durch ein anderes Mannloch entfernt. Übersteigrohre verbinden den Fufs des 1. Diffuseurs bei 5 mit dem Kopf des II. bei a, II mit III u. s. f.; X ist wieder an I angeschlossen. In den Übersteigrohren, zwischen 5 und a, sind „Röhrenkalorisatoren“ (6) eingeschaltet, in denen der Saft beim Übergang von einem Diffuseur zum anderen durch Dampf auf die gewünschte Temperatur erwärmt werden kann. Ventil 1 öffnet und schliefst das Übersteigrohr. Jeder einzelne Diffuseur steht durch Ventil 2 in Verbindung mit Rohrleitung b für zuzuführendes Wasser (in Fig. 117 weifs), der sog. „Wassertour“; ferner durch Ventil 3 mit der Rohrleitung c für den nach den Scheidepfannen abzuführenden fertigen Saft (in Fig. 117 schwarz), der „Scheidepfannentour“; zuweilen ist noch eine Rohrleitung d für das abzulassende letzte Schnitzelwasser (in Fig. 117 schraffiret), die „Schnitzelwassertour“ mit Ventil 4 angebracht. Die Leitungen b und c laufen oben, die Leitung d event. unten neben den Diffuseuren hin.

Die Diffuseure werden der Reihe nach mit Schnitzeln gefüllt und sämtlich vom Wasser bezw. Saft durchflossen; das Wasser verweilt in jedem 15—20 Min.

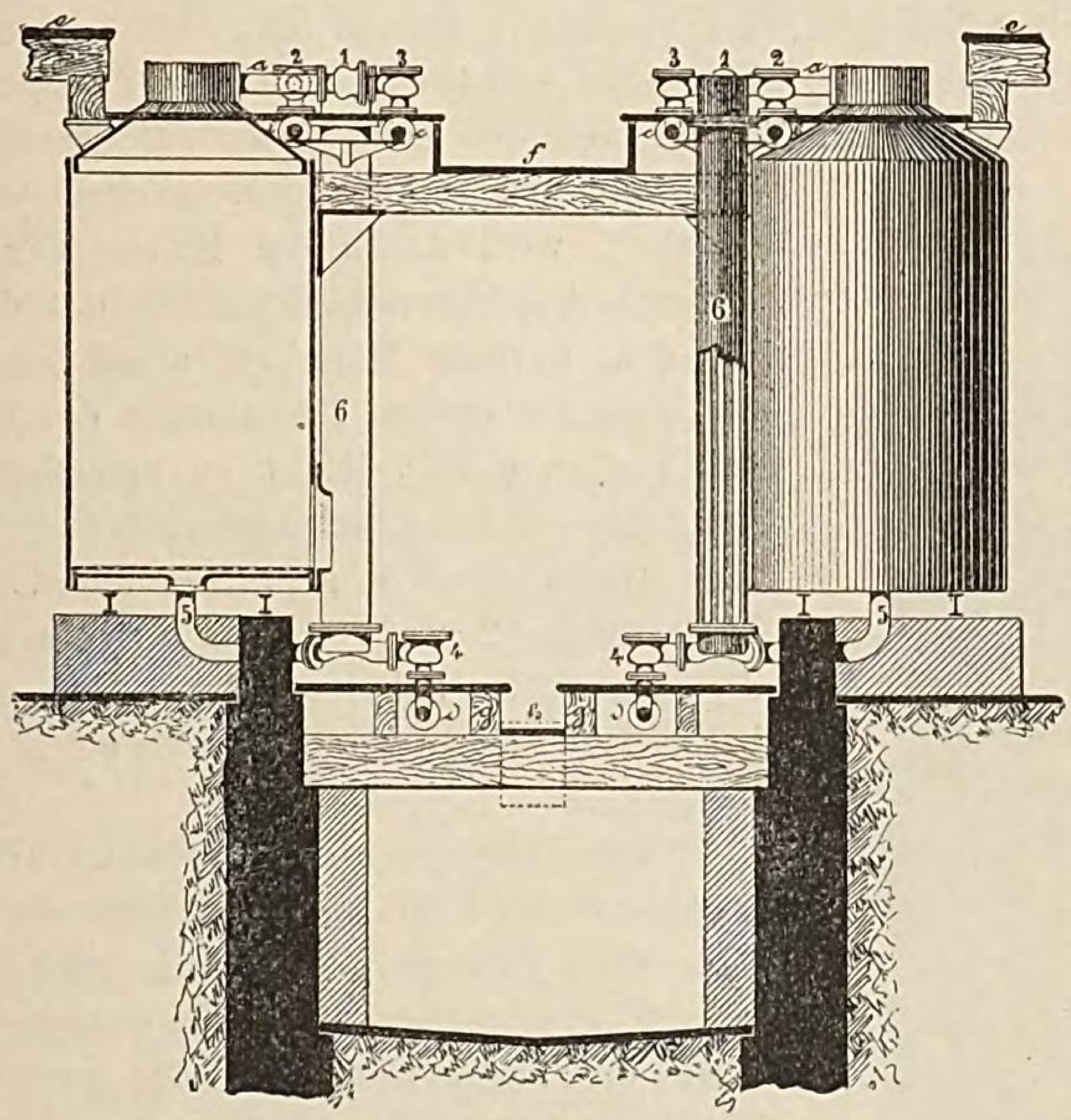


Fig. 118.

und reichert sich mehr und mehr mit Zucker an. Im ersten Diffuseur trifft es fast ausgelaugte Schnitzel, um im letzten mit frischen Schnitzeln sich mit Zucker, nahezu bis zur Konzentration des Saftes in der Rübe, zu sättigen. Wenn im 1. Stadium frisches Wasser durch das geöffnete Ventil 2 durch a oben in den Diffuseur II tritt, diesen nach unten durchfliefsend, durch Rohr 5, Kalorisator 6, Ventil 1, in Diffuseur III und so fort bis Diffuseur X, wo es

durch Ventil 3 in die Scheidepfannentour tritt, ist Diffuseur I ausgeschaltet, um entleert und mit frischen Schnitzeln beschickt zu werden; in II befinden sich fast ausgelaugte Schnitzel und X ist zuletzt frisch beschickt. Im 2. Stadium ist Diffusseur I wieder an X angeschlossen, während II ausgeschaltet ist; das Wasser der Wassertour drückt oben auf den Diffuseur III und treibt, nach Öffnung sämtlicher Ventile 1 der Überlaufrohre, die Flüssigkeit von III nach IV, die von IV nach V u. s. f., die von X nach I, wo sie in die Scheidepfannentour austritt.

Die Flüssigkeit durchfliefst den Diffuseur stets von oben nach unten, weil der leichtere Saft den schwereren zu verdrängen hat; nur in dem letzten, mit frischen Schnitzeln gefüllten Diffuseur, in welchem sich noch keine Flüssigkeit befindet, mufs es, damit die Luft verdrängt wird, von unten nach oben eintreten, wobei ein Stück der Scheidepfannenleitung benutzt wird. Wichtig ist natürlich die richtige Stellung der vielen Ventile. Vermittelst eingesetzter Thermometer hält man die Temperatur im ersten Kolarisator auf 20°, im zweiten auf 30°, in den folgenden bis 90°, im letzten läfst man sie wieder etwas fallen; bei zu hoher Temperatur werden die Schnitzel schleimig. Man erzeugt 130 bis 150 Teile Saft aus 100 Teilen Rüben, indem man nach jedesmaliger Füllung eines Diffuseurs mit Schnitzeln eine bestimmte Menge Saft zieht — je mehr, desto verdünnter wird der Saft, aber desto vollständiger ist die Entzuckerung.

Das Wasser, womit zuletzt von den erschöpften Schnitzeln der Saft abgedrückt wurde, das fast zuckerfreie „Schnitzelwasser", wird durch die Röhrentour d, oder bei neueren Apparaten gleichzeitig mit den Schnitzeln aus dem unteren Mannloch abgelassen. Nach Fig. 118 sind die oberen Mannlöcher der Diffuseure von den Podien e aus leicht zu erreichen; auf diesen liegt der die Schnitzel heranführende Transporteur. Ein 2tes Podium f gestattet den Zutritt zu den Ventilen 1, 2 und 3; vom dritten g aus werden die erschöpften Schnitzel durch eine in der Rinne h befindliche Schnecke, oder durch ein Band ohne Ende fortgeschafft.

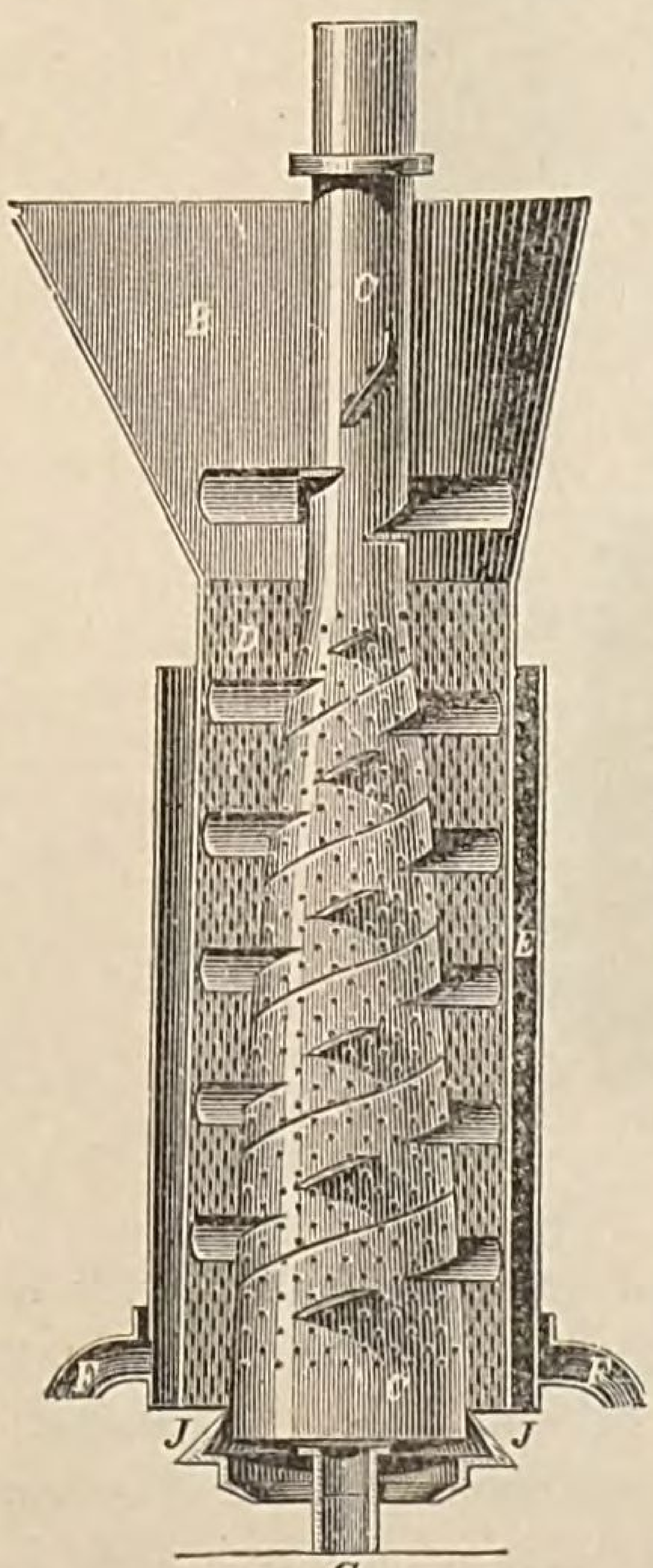


Fig. 119.

Schnitzelpresse. Die entzuckerten Schnitzel enthalten nur 4—5 % Trockensubstanz und sind deshalb zum Transport und zum Füttern wenig geeignet. Sie werden allgemein ausgeprefst, wodurch etwa die Hälfte des Wassers entfernt und der Trockengehalt auf 9—10 % gebracht wird. In der sehr verbreiteten Schnitzelpresse von Klusemann, Fig. 119, werden die Schnitzel, in den Trichter B einfallend, durch den rotierenden Konus C mittels der darauf befestigten schraubenförmig gestellten Messer nach unten befördert und mit zunehmendem Druck gegen die siebartig durchlochten Wände des Cylinders D und des Konus C geprefst. Durch den ver-

stellbaren Konus J unten kann der Druck geregelt werden. Das Wasser fliefst durch FF und G ab; es enthält Spuren Zucker, Eiweifs und Salze, die man verloren giebt.

Die geprefsten Schnitzel enthalten im Mittel neben 90% Wasser: 2,4% Rohfaser, 6,3 N- freie Stoffe, 0,9 Eiweifs, 0,05 Fett und 0,6 Asche. Sie sind, da die N- freien Stoffe ziemlich leicht verdaulich sind, ein gutes Futtermittel. Ihre Verdaulichkeit scheint erhöht zu werden durch Einmieten, wobei eine saure Gärung eintritt. Sollen die Schnitzel längere Zeit aufbewahrt werden, so ist ein Trocknen erforderlich. Nach dem Verfahren von Büttner und Meyer gelingt es, in besonderen Trockenanlagen ohne zu grofse Kosten den Wassergehalt auf 15% und weniger zu vermindern, wodurch die Schnitzel dauernd haltbar und transportfähig werden.

2. **Reinigung des Saftes.** Als Hauptreinigungsmittel zuckerhaltiger Pflanzensäfte wird überall Ätzkalk angewendet. Der Kalk bindet die freien, den Zucker invertierenden Säuren, zersetzt etwa vorhandenen Invertzucker, fällt Phosphorsäure, Oxalsäure, Citronensäure und andere organische Säuren ganz oder teilweise (Oxalsaurer Kalk ist in Zuckerlösung etwas löslich), auch Eisen und Magnesia, fällt oder zersetzt die Eiweifskörper zum Teil, wandelt Asparagin und Glutamin unter Ammoniakentwickelung in Asparaginsäure und Glutaminsäure um (Betaïn bleibt unzersetzt), fällt die Farbstoffe teilweise und Suspendiertes ganz. Nicht gefällt werden namentlich die Alkalien. Gleichzeitig wird aber durch den, zur guten Reinigung des Saftes notwendigen, Überschufs an Kalk der Zucker zu löslichem Zuckerkalk gebunden, so dafs ein Ausfällen des überschüssigen Kalks durch Kohlensäure erforderlich ist. Man nennt das Behandeln mit Kalk Scheidung und das Einleiten von Kohlensäure Saturation.

Früher wurde wenig Kalk, $^1/_2$—1% vom Gewicht der Rüben, angewendet, filtriert und Kohlensäure eingeleitet, jetzt wendet man in der Regel 2—3% Kalk an (3% reichen hin, um allen Zucker in Monocalciumsaccharat überzuführen) und saturiert gleichzeitig ohne voraufgegangene Filtration: Schlammsaturation nach Frey-Jelinek. Man erzielt dadurch viel reinere Säfte, als früher, ärmer an Salzen und weniger gefärbt; und die grofsen Schlammmassen, welche man erhält, hat man durch die neueren Filterpressen beseitigen gelernt, welche dadurch unentbehrliche Hülfsmittel der Zuckerfabriken geworden sind.

Der aus der Diffusion austretende Saft gelangt, vorgewärmt, zunächst in eiserne Mischgefäfse, worin der Kalk als gepulvertes Calciumoxyd eingetragen wird; der Kalk löscht sich und erhitzt den Saft bis fast auf Siedhitze. Darauf führt man ihn in die Saturationskästen, welche früher offene Pfannen, „Scheidepfannen“ waren, jetzt meist rechteckige geschlossene Kästen, aus Eisenblech genietet, sind, wie Fig. 120 zeigt. Mehrere derselben stehen neben einander, mit T aufliegend, ohne viel Raum einzunehmen und Wärme auszustrahlen.

Innen liegt eine geschlossene Dampfschlange d, in welche durch Ventil V_1 des Dampfrohres hoch gespannter Dampf eintritt; Kondenswasser und Retourdampf treten am Ende der Schlange aus.

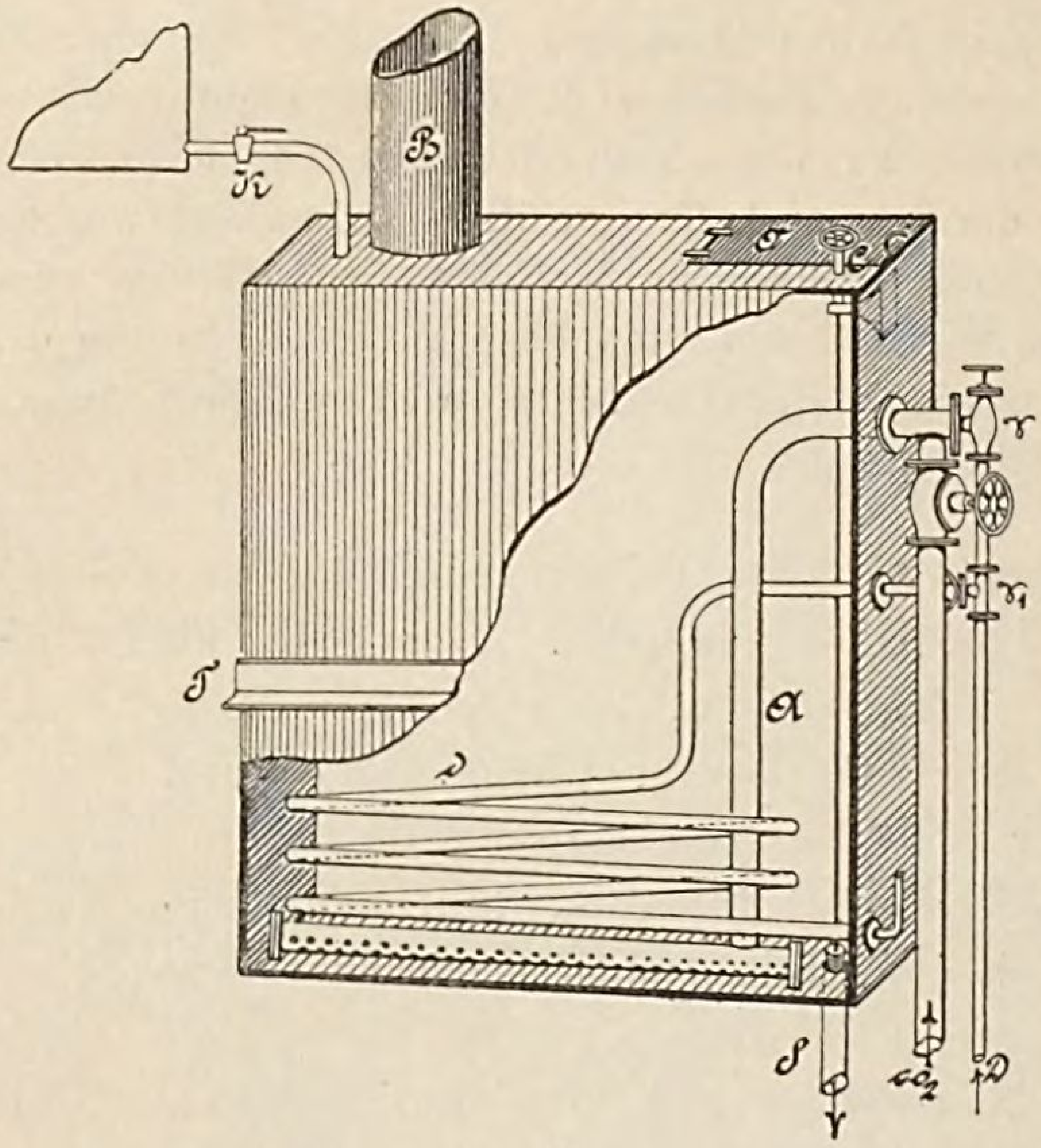


Fig. 120

Die Kohlensäure wird durch Rohr A zugeführt und tritt unten aus vielen Öffnungen in die Flüssigkeit ein: gleichzeitig kann durch Ventil V direkter Dampf durch die Öffnungen des Kohlensäurerohres in die Flüssigkeit zur Beschleunigung der Erwärmung eingeführt werden; B ist ein Dunstrohr für die abziehenden Wasserdämpfe („Brüden"), O ist eine Schauklappe, C öffnet mittels eines Konus das Rohr S zum Ablassen des saturierten Saftes mit Niederschlag. Wenn man will, kann man erst hier, aus K, Kalkmilch zufliefsen lassen.

Das Einleiten der Kohlensäure mufs mit Vorsicht geschehen, weil mit dem Eintreten der sauren Reaktion sofort die Inversion des Rohrzuckers beginnt. Man prüft von Zeit zu Zeit eine filtrierte Probe mit titrierter Schwefelsäure und unterbricht, wenn die Alkalität noch 0,1—0,12 %, auf Kalk in 100 Saft berechnet, beträgt. Nun wird der Inhalt der Scheidepfannen durch Rohr S abgelassen und durch Schlammpressen filtriert.

Zur Vervollständigung der Reinigung ist eine 2., event. 3. Saturation erforderlich; bei den grofsen, nach der 1. Saturation zu bewältigenden Schlammmassen ist ein genaues Neutralisieren mit Kohlensäure nicht möglich. Man bringt deshalb den filtrierten Saft nochmals in die Scheidepfannen, setzt wiederum $^1/_4$—$^1/_2$ % CaO hinzu unter Erhitzen, saturiert mit Kohlensäure bis auf 0,04 % Alkalität, und filtriert abermals durch Filterpressen.

Die Gewinnung des Kalks und der Kohlensäure geschieht in den Zuckerfabriken selbst, durch Glühen von Kalkstein in Kalköfen für ununterbrochenen Betrieb, ähnlich dem Schachtofen Fig. 53 S. 177, am besten ohne Vorfeuerungen, auch im Dietzschschen Etagenofen Fig. 54 S. 178. Der Kalkstein wird mit Koks geschichtet, weniger gut mit Stein- oder Braunkohle, weil diese den Kalk und dann auch den Saft durch lösliche Salze verunreinigen. Die Kohlensäure, welche etwa 30 % CO_2 neben Stickstoff, bei unaufmerksamem Betriebe auch Kohlenoxyd enthält, wird oben, wie Fig. 54 zeigt, durch g abge-

saugt, und gelangt vom Ofen zunächst in einen mit Kalksteinen gefüllten Wäscher, worin sie durch herabrieselndes Wasser abgekühlt und von Staub und Schwefliger Säure befreit wird; die feuchte Schweflige Säure würde die Pumpe zerstören. Dann tritt das Gas in die Pumpe ein, eine doppelt wirkende Saug- und Druckpumpe mit Schieber- und Gummiklappventilen, oder in einen Körtingschen Dampfstrahlexhauster (s. S. 266), welche das Gas ununterbrochen zur Saturation pressen; der dort nicht gebrauchte Überschufs entweicht aus der Leitung durch ein unter bestimmtem Druck stehendes Ventil und tritt in die Saugleitung zurück. Die vom Saft nicht absorbierte Kohlensäure geht verloren.

Weitere Reinigung. Seit den 20er Jahren bis vor kurzem wurde der saturierte Saft zur weiteren Reinigung allgemein durch Knochenkohle filtriert, welche den Saft entfärbt und mehr oder weniger von den gelösten Salzen, namentlich von Kalk befreit. Diese von Derosne seit 1812 eingeführte Knochenkohlenfiltration galt für die Erzielung einer guten Krystallisation von Zucker lange für unentbehrlich, obgleich sie bei dem sehr grofsen Verbrauch von Kohle, dem hohen Preise derselben, der umständlichen Wiederbelebung und der teuren Anlage 100 kg Zucker um $2^1/_2$—3 Mk. und mehr verteuerte. Heute ist die Knochenkohle von den Rohzuckerfabrikanten verlassen, nur einzelne haben sie noch beibehalten, weil die Anlagen vorhanden sind; die heutige sorgfältig ausgeführte Schlammsaturation hat sie entbehrlich gemacht. In den Raffinerien jedoch ist sie einstweilen noch notwendig.

Statt der Knochenkohle ist in Deutschland und Belgien eine Nachsaturation mit Schwefliger Säure eingeführt, welche noch eine weitere Menge des Kalks als Calciumsulfit ausfällen soll. Indessen ist der Vorzug der Schwefligen Säure vor der Kohlensäure zweifelhaft, da SO_3Ca erst beim Kochen ausfällt und etwas leichter löslich ist als CO_3Ca; auch bei Gegenwart von Zucker und organischen Säuren wird durch SO_2 nicht mehr Kalk gefällt als durch CO_2. Ihr einziger Vorzug ist die Eigenschaft, die Säfte etwas zu entfärben. In Österreich-Ungarn wird sie nicht angewendet.

Man stellt die Schweflige Säure in den Zuckerfabriken her durch Verbrennen von Schwefel in kleinen gufseisernen Öfen, aus welchen sie, zugleich mit überschüssiger Luft, durch Körtingsche Gebläse angesaugt und in die Saturationskästen geprefst wird. Einfacher ist die Anwendung der käuflichen flüssigen Säure (S. 46), welche jedoch teurer ist.

Andere Reinigungsmittel, wie Calciumbisulfit, Thonerdesulfit, Hydroschweflige Säure (entfärbt gut), Phosphorsäure (fällt den Kalk am besten, ist aber zu teuer), u. a. haben keinen allgemeineren Eingang gefunden.

Die **Filterpressen** haben die Aufgabe, Flüssigkeiten von Niederschlägen zu trennen; ist die Flüssigkeit wertvoll, wie der Zuckersaft, oder will man den Niederschlag rein haben, so mufs ein Auswaschen des Niederschlages in der Presse möglich sein.

Eine Filterpresse besteht, wie Fig. 121 zeigt, aus einer Anzahl Platten, in der Regel von Gufseisen, mit Filtertuch überspannt, welche zu einer Batterie zusammengesetzt werden. Durch einen Schlammkanal b (Ventil B) wird die

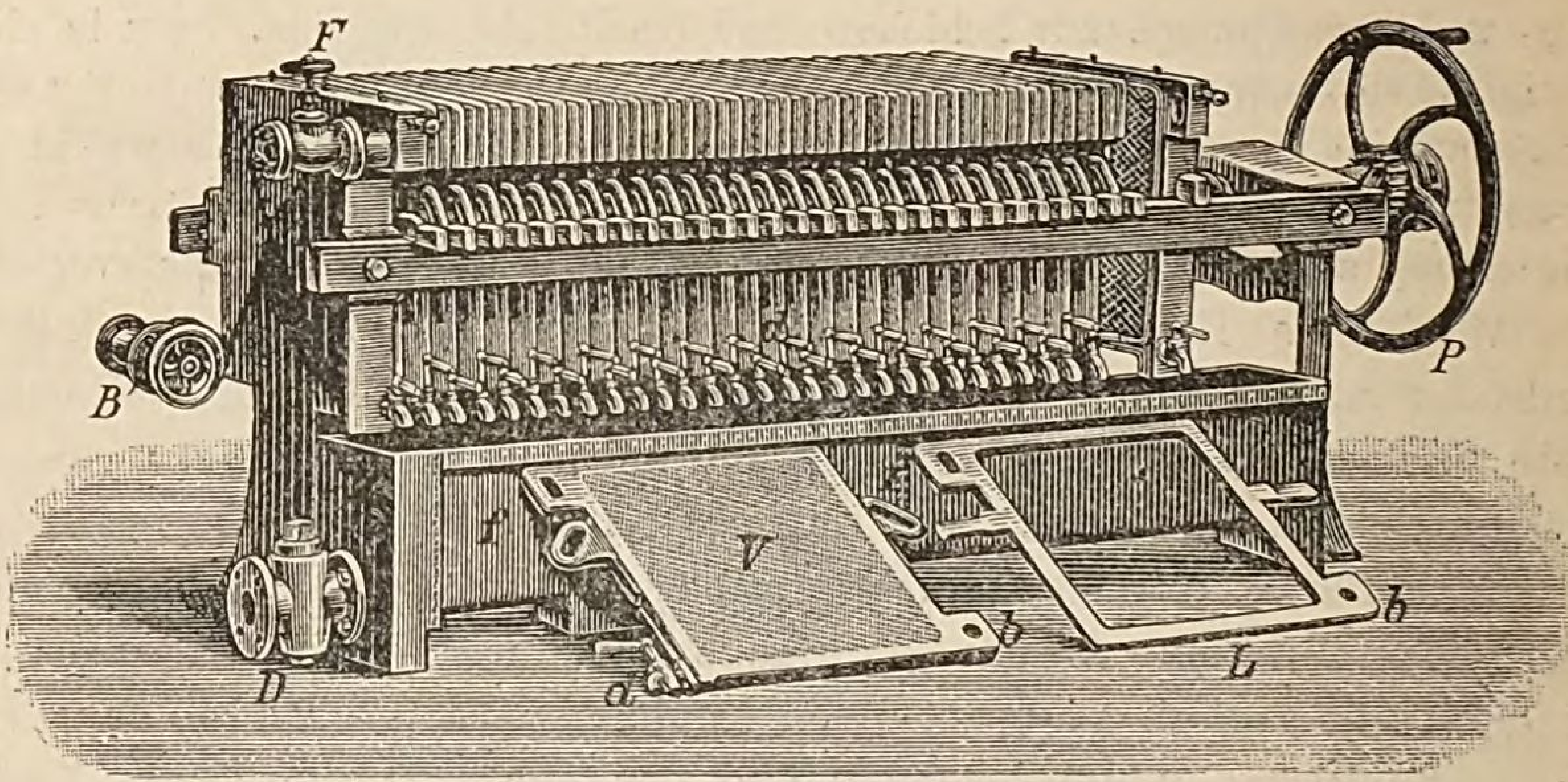


Fig. 121.

zu filtrierende Flüssigkeit hineingeprefst, jede einzelne Kammer hält Niederschlag zurück, während die klare Flüssigkeit aus den Hähnen d abläuft. Man unterscheidet Schlammpressen und Kammerpressen. Eine Schlammpresse von J. Blanke & Co. zeigen Fig. 122 bis 127. Die Presse enthält zwischen den eigentlichen Filterplatten V und V_1 (Fig. 122 u. 123) noch Leerrahmen L (Fig. 125) zur Aufnahme gröfserer Schlammmassen. Die Platten werden mit ihrem erhabenen Rand (s. Horizontalschnitte p-q, m-n und x-y) zusammengelegt und dazwischen, die ganze Fläche der Platten bedeckend, Filtertücher von Jute, Leinen oder Baumwolle, auch Wolle, gespannt, welche beim Anziehen der Spindel P einen dichten Verschlufs zwischen den Plattenrändern herstellen. Der zu filtrierende Schlamm tritt durch das Ventil B in den allen Platten und Filtertüchern gemeinsamen Kanal b (Schnitt m-n), und von diesem

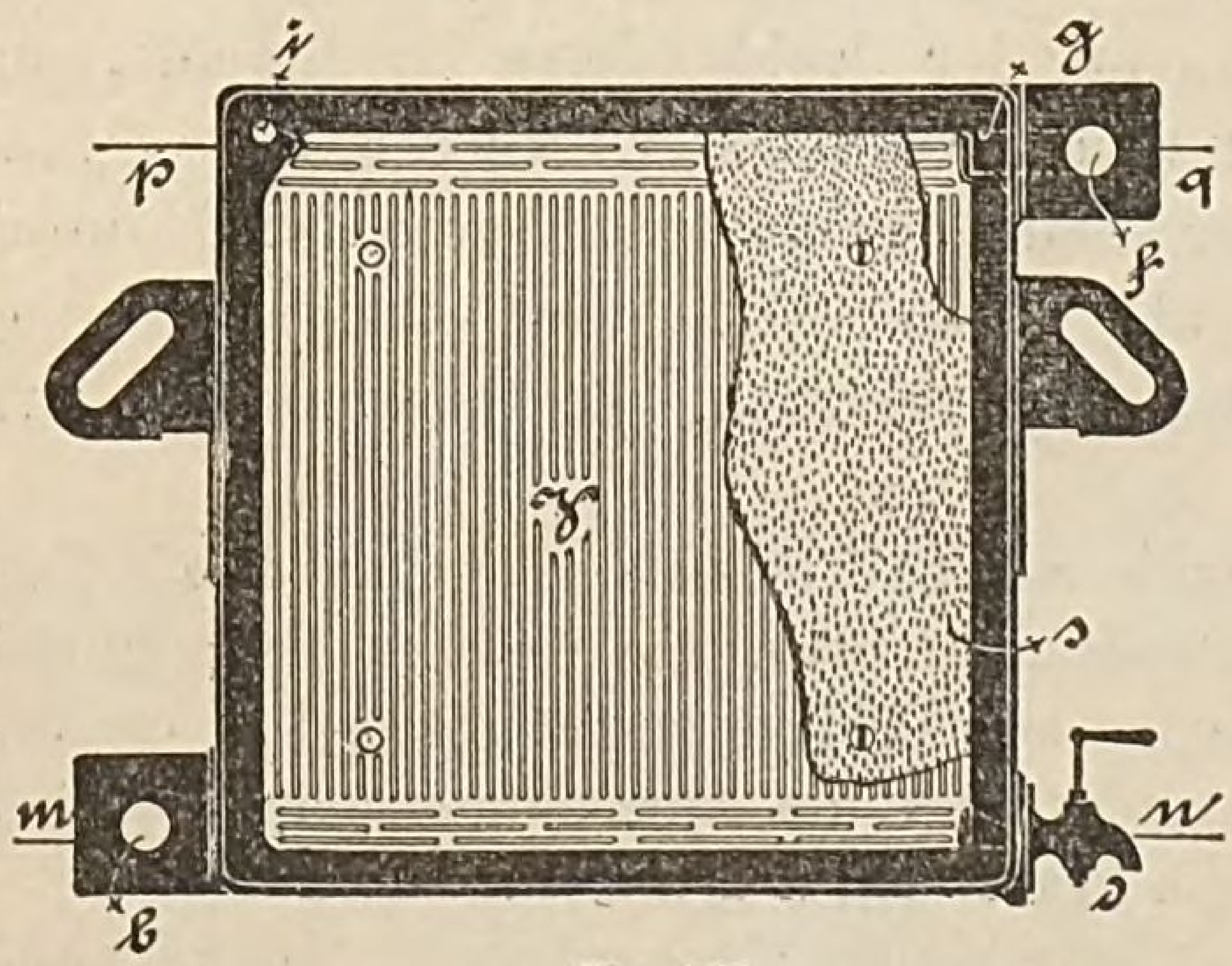


Fig. 122.

aus nur in die Leerrahmen L, L_1, L_2, durch c ein. Hier halten die Tücher den Niederschlag zurück, die Flüssigkeit durchdringt die Tücher zu beiden Seiten und fliefst an den kannelierten Platten V und V_1 herab und in der Richtung der Pfeile aus den geöffneten Hähnen 1, 2, 3, 4 etc. aus. Die Filterplatten V und V_1 sind mit senkrechter Kannelierung versehen und mit starkem Drahtnetz s

belegt, wie Fig. 122 und Schnitt x-y zeigen, damit zwischen Filtertuch t und der Platte Raum für die ablaufende Flüssigkeit bleibt.

Wenn die Leerrahmen mit Niederschlag gefüllt sind und keine Flüssigkeit mehr abläuft, beginnt das Absüſsen. Ventil B wird geschlossen und das Wasserventil F geöffnet. Das Wasser tritt in den ebenfalls allen Platten gemeinsamen horizontalen Kanal f (Schnitt p-q) ein und gelangt durch eine Bohrung g der Vollplatten V (**nicht** der Platten V_1) an beide Seiten derselben, in den Zwischenraum zwischen Platte und Filtertuch, von wo es frei beweglich die ganze Fläche des Tuches und des Schlammkuchens durchdringt und in der Richtung der Pfeile des Schnittes p-q zu den Hähnen 1, 3, 5 der Platten V_1 gelangt, welche geöffnet sind, während die Hähne 2, 4, 6 bei Beginn des Aussüſsens geschlossen werden. i ist ein bei 1 mündender Luftkanal, der zur Not entbehrlich ist.

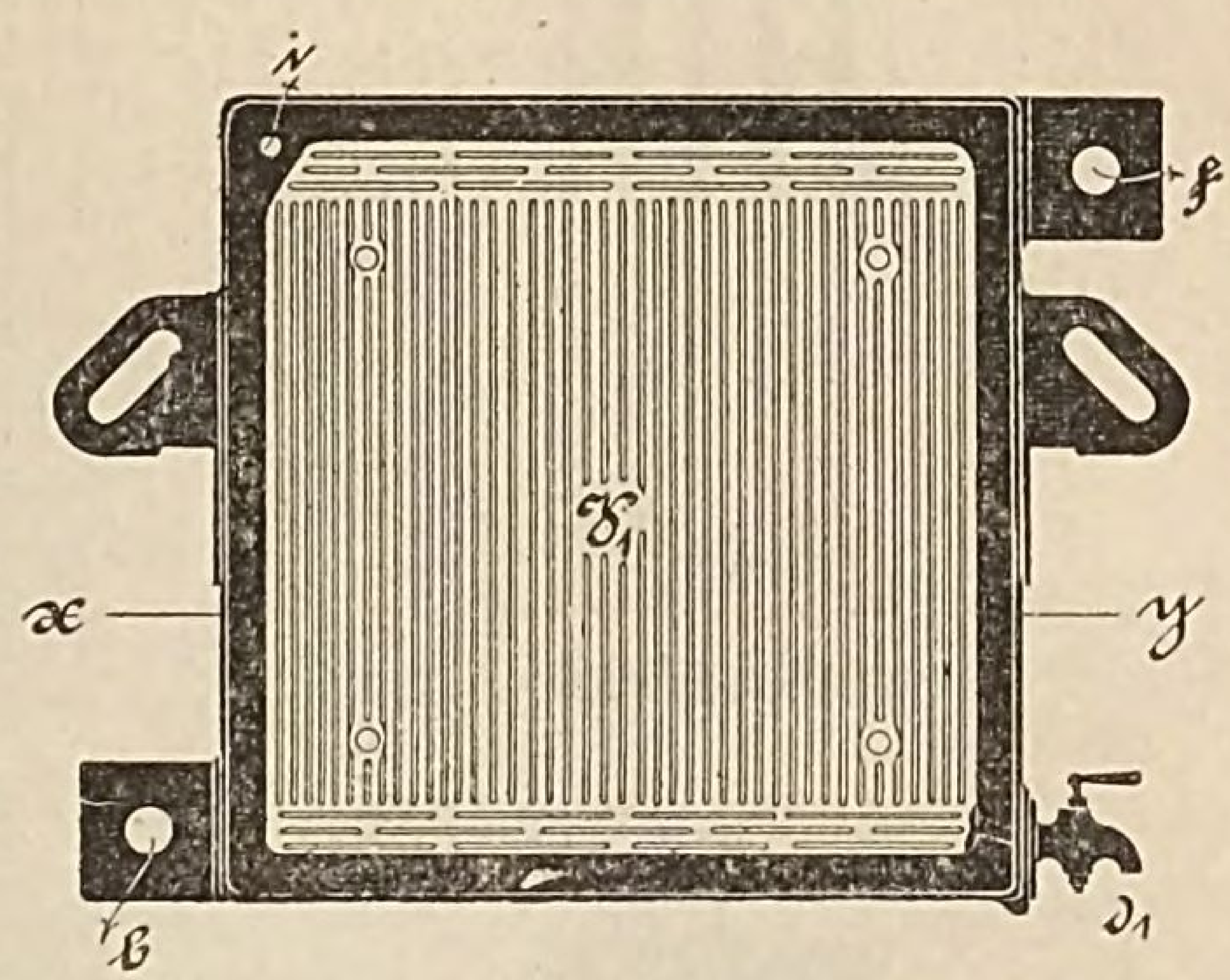


Fig. 123.

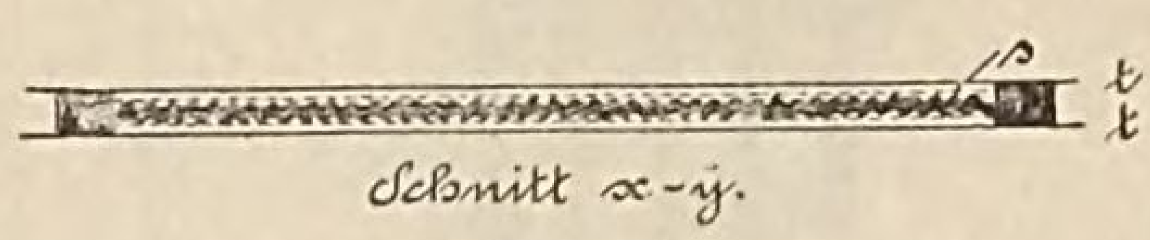


Fig. 124.

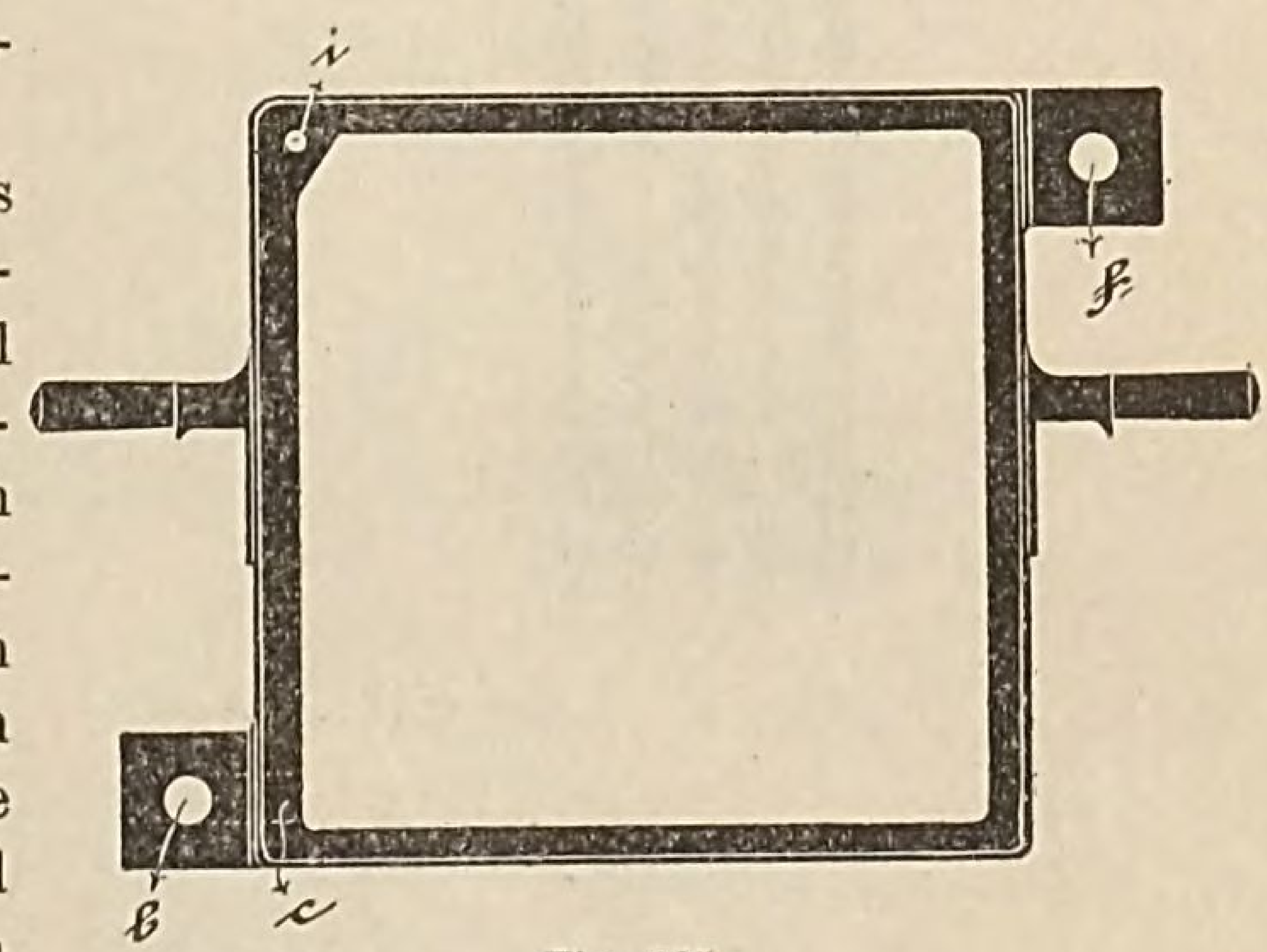


Fig. 125.

Es ist nicht statthaft, das Absüſswasser durch den Schlammkanal b eintreten zu lassen, weil das Wasser von hier aus die Preſskuchen nur an einzelnen Stellen durchdringen und sehr unvollständig auswaschen würde. Nach Beendigung des Absüſsens werden durch Lösen der Spindel die Platten auseinandergeschoben und die dichten Preſskuchen aus den Leerrahmen herausgestoſsen.

Die einfachere **Kammerpresse**, ebenfalls von Blanke & Co., ohne Leerrahmen, bei geringeren Niederschlägen anzuwenden, zeigen die Fig. 128 und 129 in Vertikalschnitten. Der Schlammkanal b befindet sich in der Mitte der Platten (kann an jeder Stelle angebracht werden), f dient zum Absüſsen, i ist Luftkanal. Die Platten 1, 3, 5 etc. enthalten Verbindungslöcher nach f, die geraden Platten nicht. Sämtliche Platten sind auf beiden Seiten mit Filtertüchern bedeckt, je zwei Tücher sind durch einen durch die Bohrung b führenden Schlauch fest mit einander verbunden. Der durch b eingeführte Schlamm tritt zwischen die Tücher, die Flüssigkeit durchdringt dieselben und flieſst aus sämtlichen geöffneten Hähnen ab; das Absüſswasser, durch f in die ungeraden

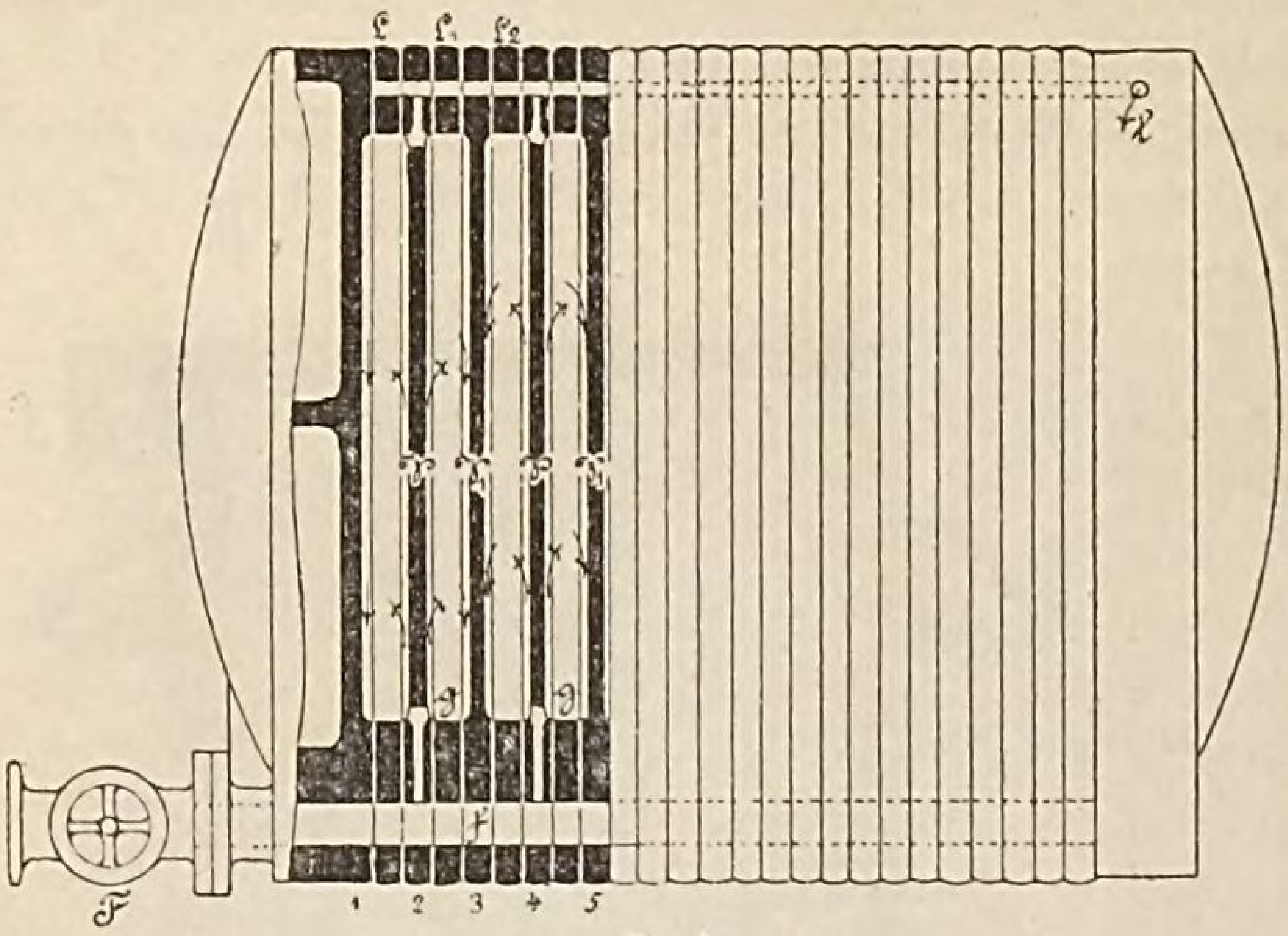


Fig. 126. Schnitt p-q.

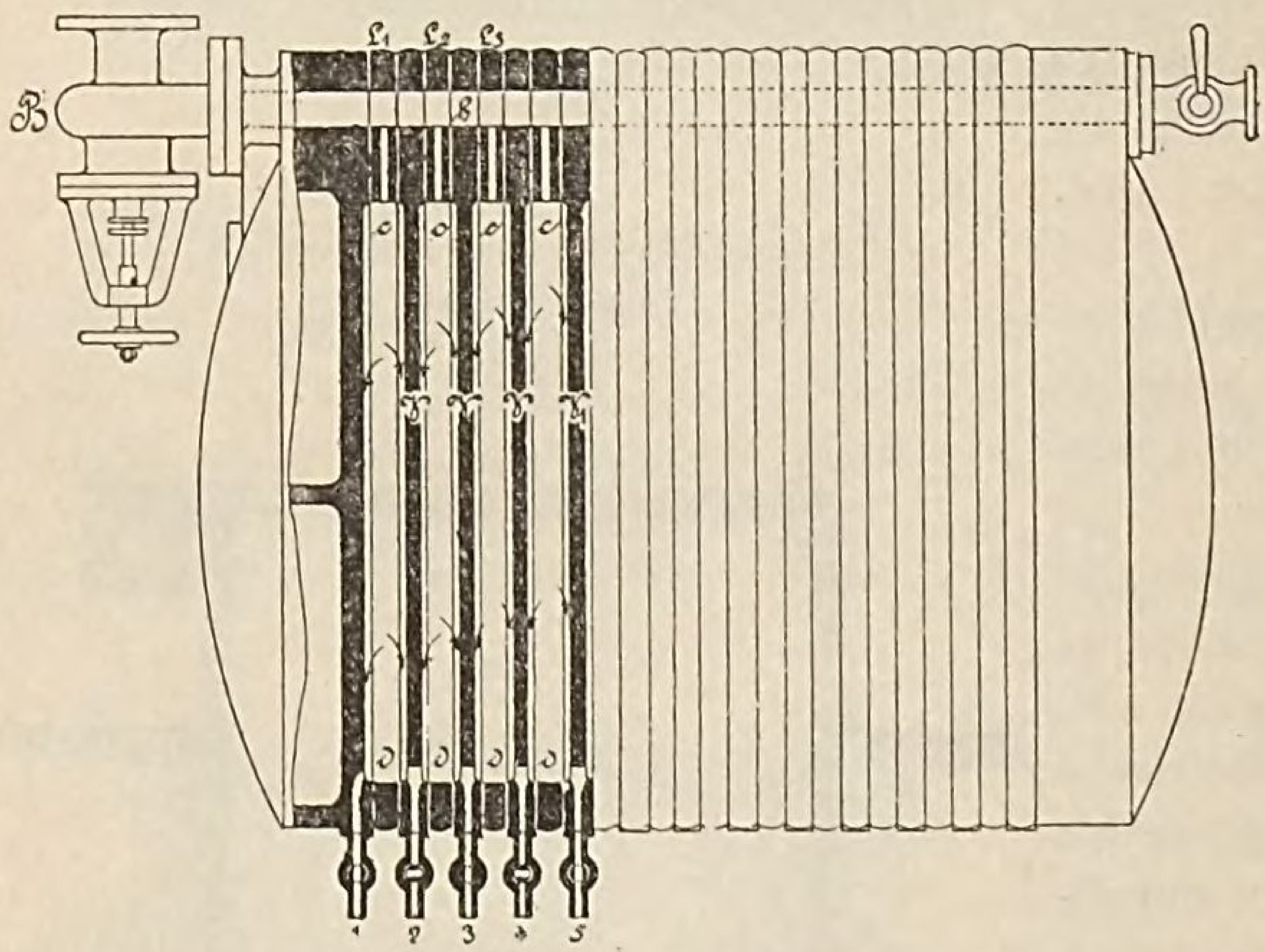


Fig. 127. Schnitt m-n.

Platten eintretend, durchdringt in der Richtung der Pfeile die Tücher mit Niederschlag und fliefst aus den geöffneten Hähnen der geraden Platten ab, während die der ungeraden beim Absüfsen geschlossen sind.

Die Saftheber oder Montejus dienen in den Zucker- und anderen Fabriken zum Heben und Fortbewegen von Flüssigkeiten, Fig. 130. Es sind starkwandige Druckkessel, aus welchen die Flüssigkeit mittels gespannten Dampfes auf grofse Höhen gehoben werden kann. Der Saft aus einer Scheidepfanne z. B. fliefst mit Niederschlag durch a in den Saftheber ein; wenn er gefüllt ist, werden die Ventile aufser b und c ge-

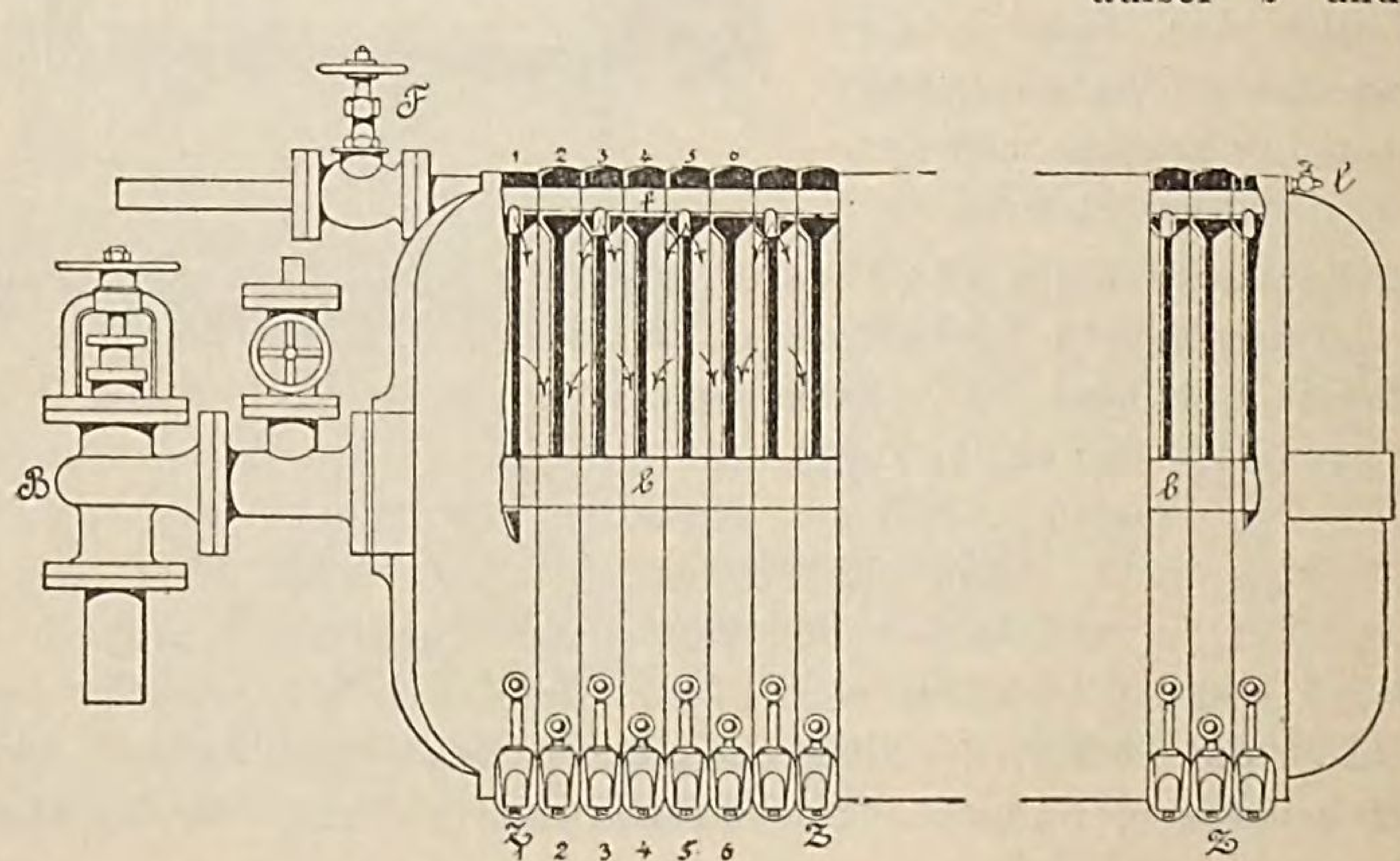


Fig. 128.

schlossen; durch c drückt Dampf auf die Oberfläche der Flüssigkeit, welche durch das bis auf den Boden reichende Rohr und Ventil b austritt, und z. B. unmittelbar in die Filterpresse gedrückt wird. Nach Entfernung der Flüssig-

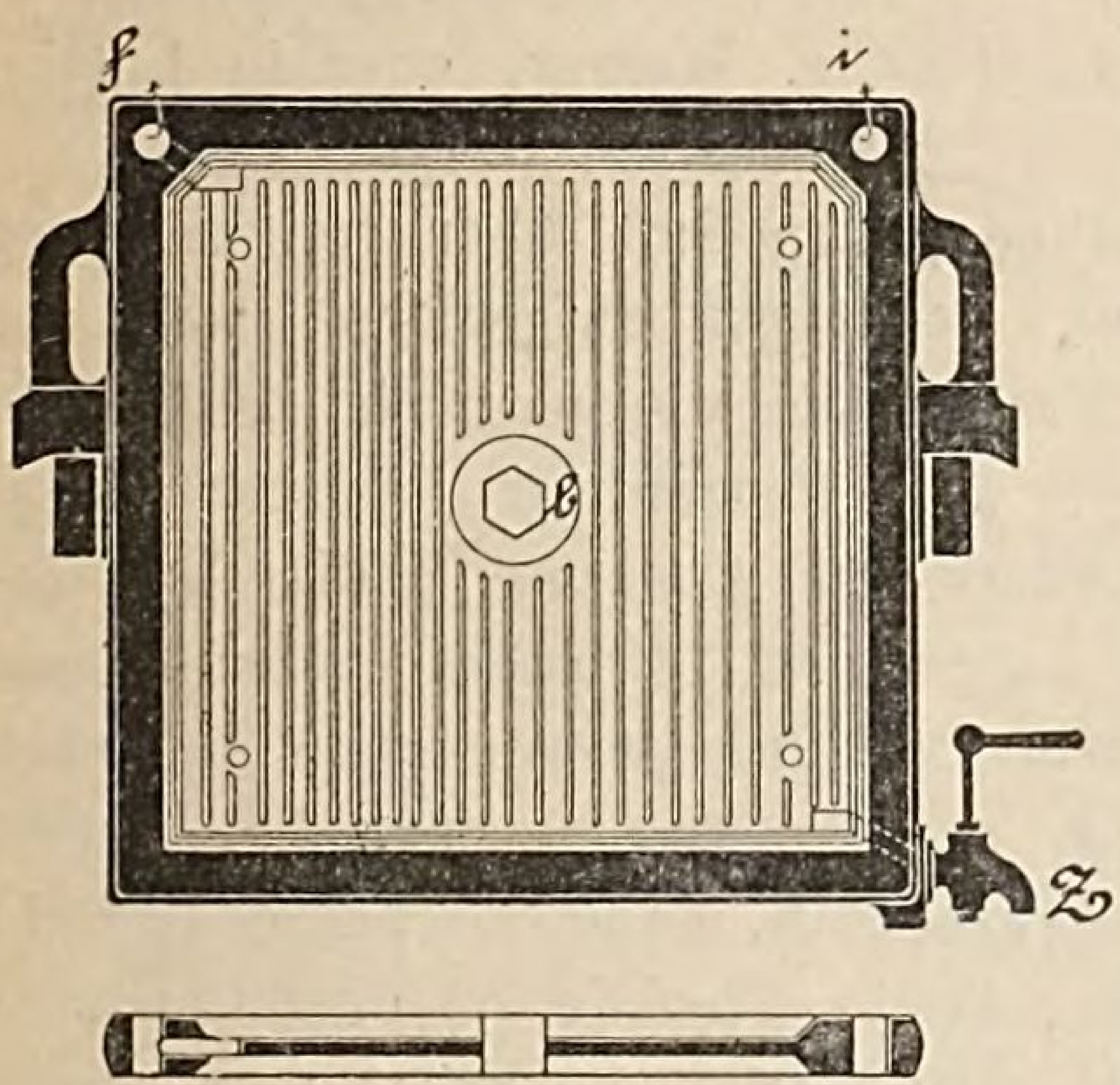


Fig. 129.

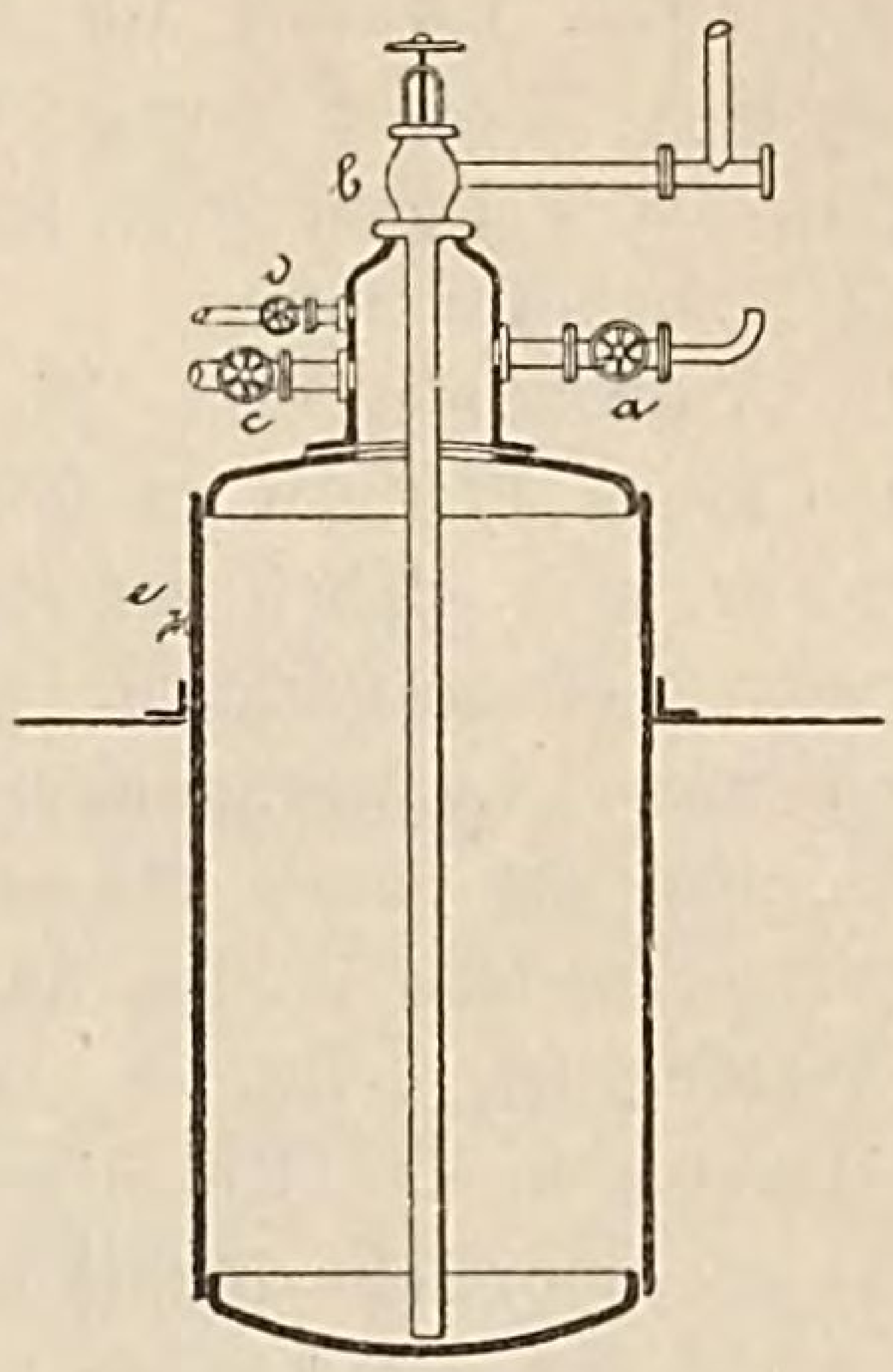


Fig. 130.

keit dient d zum Abblasen des Dampfes, damit sogleich wieder gefüllt werden kann; e ist ein Probierhahn. Die Saftheber verbrauchen sehr viel Dampf und werden, seit dem Steigen der Kohlenpreise billiger mit gepreſster Luft betrieben oder durch Druckpumpen ersetzt.

Der Scheideschlamm, 10 % vom Rübengewicht, wird in der Regel nur bis auf 2 % Zucker (= 0,2 % vom Zucker der Rübe) ausgewaschen, weil bei längerem Auswaschen zu viel Flüssigkeit erhalten wird, auch viel Nichtzuckerstoffe sich wieder lösen. Er ist wegen seines Kalk-, Phosphorsäure- und Stickstoffgehalts als Dünger sehr geschätzt, und mit ihm wird vom Rübenbauer ein Teil der Phosphorsäure (theoretisch alle) dem Boden zurückgegeben. 100 T. Trockensubstanz enthalten etwa 40 % CaO, 1 % P_2O_5, 0,5 % N und etwas Kali. Sein Verkaufspreis deckt die Kosten des Kalks und der Kohlensäure.

3. Konzentrierung des Saftes. Der gereinigte, durch die Kalkmilch und Absüſswasser etwas verdünnte Saft von etwa 10° Brix heiſst Dünnsaft. Man dampft nun zur Krystallisation ein, und zwar in zwei Stadien, zunächst zu Dicksaft von 48—50° Bx., dann bis zur „Füllmasse," d. i. ein teilweise krystallisierter Zuckersirup mit 83—87 % Zucker; die erste Operation heiſst „Verdampfen" und geschieht im „Verdampfapparat", die zweite heiſst „Verkochen" und geschieht im „Vakuum".

Die Menge des zu verdampfenden Wassers ist sehr erheblich. Eine Zuckerfabrik verarbeitet z. B. täglich 4000 DCtr. Rüben und gewinnt

daraus, bei Entnahme von 136 Saft auf 100 Rüben aus den Diffuseuren, 5440 DCtr. Diffusionssaft von etwa 11^0 Bx., welcher durch die Scheidung auf 6000 DCtr. Dünnsaft von 10^0 Bx. gebracht wird. Daraus sind 1200 DCtr. Dicksaft von 50^0 Bx., und schliefslich 700 DCtr. Füllmasse von 86 $^0/_0$ Zucker herzustellen; mithin sind im Verdampfapparat täglich 4800, im Vakuum 500, zusammen 5300 DCtr. Wasser, oder in 1 Min. 368 l zu verdampfen.

Verdampfen. Die alte Methode, den Saft über freiem Feuer in offenen Pfannen zu konzentrieren, ist längst aufgegeben, weil der Zucker sich dabei zersetzt. (In Frankreich waren noch 1884/5 69, 1888/9 8 offene Pfannen im Betriebe). Man konzentriert jetzt mit Dampf und unter Luftverdünnung, in geschlossenen Apparaten; die Luftverdünnung hat zuerst Howard 1812 angewandt. Um die grofse Menge Wärme, welche in den aus dem kochenden Saft entwickelten Dämpfen enthalten ist, teilweise zur Heizung nutzbar zu machen, hat zuerst Rillieux in den Kolonieen für Zuckerrohrsaft, dann Tischbein 1850 in Europa sinnreiche Mehrkörper (Zwei-, Drei-, Vierkörper) eingeführt, in welchen der aus Körper I entwickelte Dampf den II. heizt, der Dampf von II den III. u. s. f.; dieselben sind von Fl. Robert in die heutige Form stehender Cylinder gebracht und heifsen nach ihm Robertsche Verdampfapparate. Andere, liegende, Verdampfapparate, welche mehr und mehr Verbreitung finden, rühren von Wellner-Jelinek her.

Einen Robertschen Dreikörper zeigt Fig. 131, von der Halleschen Maschinenfabrik und Eisengiefserei in Halle a. S. Die drei zu einem System verbundenen „Körper", stehende eiserne Kessel, sind fast ganz gleich eingerichtet, die obere Fig. zeigt Kessel I und II im Schnitt, III in Ansicht; die untere Figur giebt die Horizontalschnitte durch die untere Hälfte der Kessel. Diese untere Hälfte enthält den Heizraum, einen frei aufgehängten Kasten, dessen zwei horizontale Böden von vielen senkrechten oben und unten offenen Messingröhren durchzogen sind; durch diese und um den Heizkörper herum circuliert der Saft zwischen dem oberen und unteren Saftraum. In den Heizraum tritt aus dem grofsen Ventil 1 Heizdampf ein, und zwar „Retourdampf", d. h. der von den Maschinen ausgeblasene Rückdampf von etwa 112^0 (s. u.), die engen Messingröhren umspülend und den Saft zum Sieden erhitzend; reicht der Rückdampf nicht aus, so kann durch das Ventil 2 direkter Dampf aus den Kesseln von höherer Spannung zu Hülfe genommen werden.

Der aus dem Saft im Körper I entwickelte Wasserdampf dient zum Heizen des Saftes in Körper II; er entweicht durch das weite Rohr nach oben, und gelangt durch das Übersteigrohr unten in den Heizraum des II. Körpers. Im Übersteigrohr befindet sich ein „Saftfänger", ein oben offenes Rohr mit darüber gestülpter Haube, an welche der Dampf anprallend, die mitgeführten Safttröpfchen abgiebt; von Zeit zu Zeit werden diese durch ein Rohr in den Kessel zurückgeführt. Ebenso geht der Saftdampf aus Körper II als Heizdampf zum Heizraum des Körpers III.

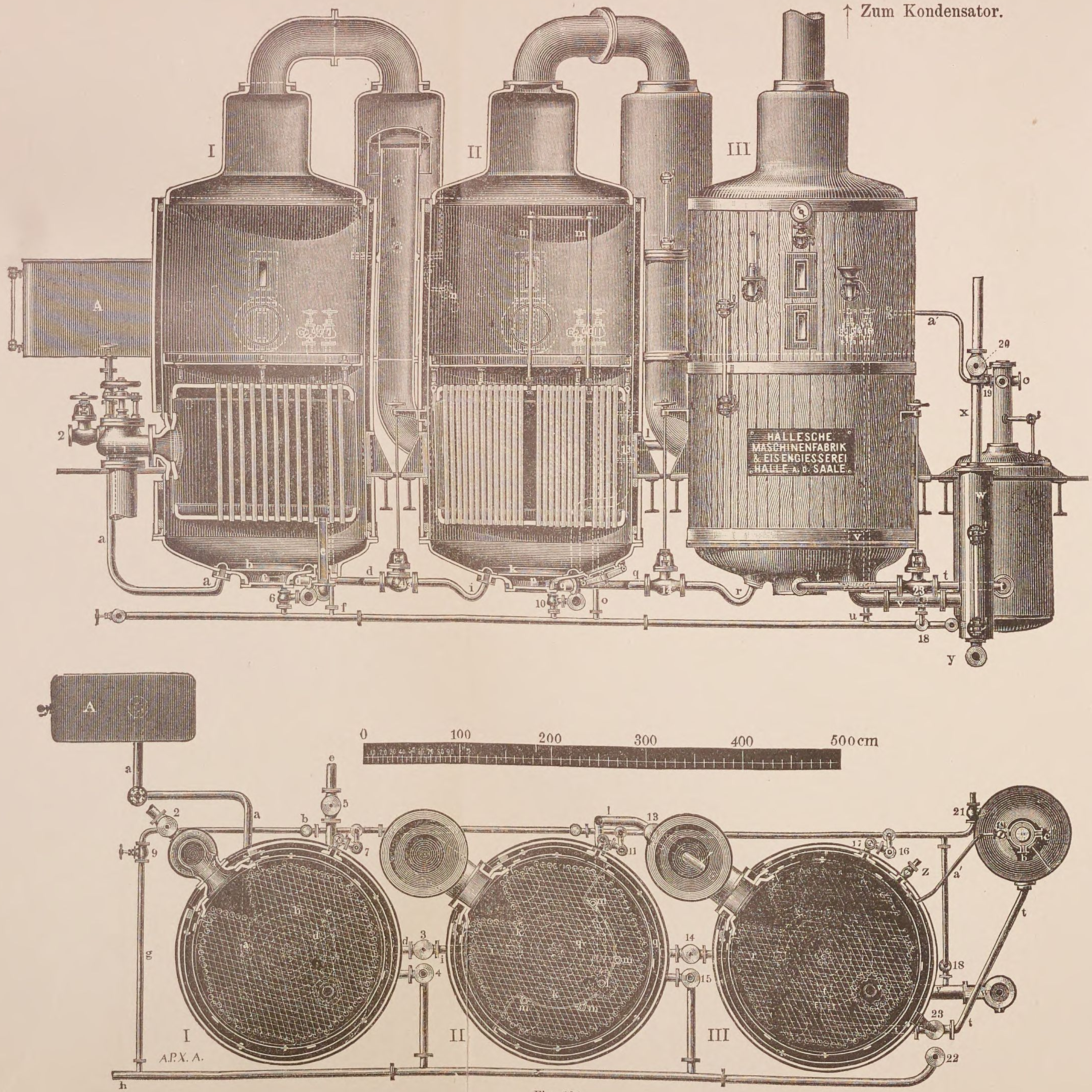


Fig. 131.

Tafel IV zu Ost, Technische Chemie. 2. Aufl.

Der Rückdampf von 112° Temperatur wird den Saft des Körpers I noch bei Atmosphärendruck zum Sieden bringen; um aber die Säfte in II und III mit den kälteren Dämpfen aus I und II zum Sieden zu bringen, ist Luftverdünnung erforderlich. Dieselbe wird erzeugt durch den Kondensator Fig. 132[1],) welcher die Saftdämpfe aus Körper III ansaugt und verdichtet; der Dampf tritt durch den Rohrstutzen B unten in den Kondensatorcylinder ein, während aus Rohr D von oben kaltes Wasser über die ringförmigen Platten t und s in Kaskaden herabfliefst, die aufsteigenden Wasserdämpfe verdichtend und durch das lange Fallrohr F abführend. Gleichzeitig setzt an E eine Pumpe P an, die nicht verdichteten Dämpfe und Gase absaugend. Zuweilen läfst man Gase und Fallwasser zugleich durch eine an F anschliefsende „nasse“ Pumpe absaugen; wenn, wie in der Regel, das Wasser für sich frei herabfliefst, und die Pumpe „trocken“ arbeitet, mufs das Fallrohr eine Länge von nahezu 10 m haben, weil der Kondensatorraum unter Luftverdünnung steht. Je mehr Kühlwasser angewendet wird und je niedriger dessen Temperatur ist, um so niedriger kann die Siedetemperatur des Saftes im III. Körper gehalten werden; soll diese 60° C betragen, entsprechend einem Druck von 149 mm Quecksilbersäule, so darf sich das Fallwasser mit dem verdichteten Dampf nicht über 55—60° erwärmen.

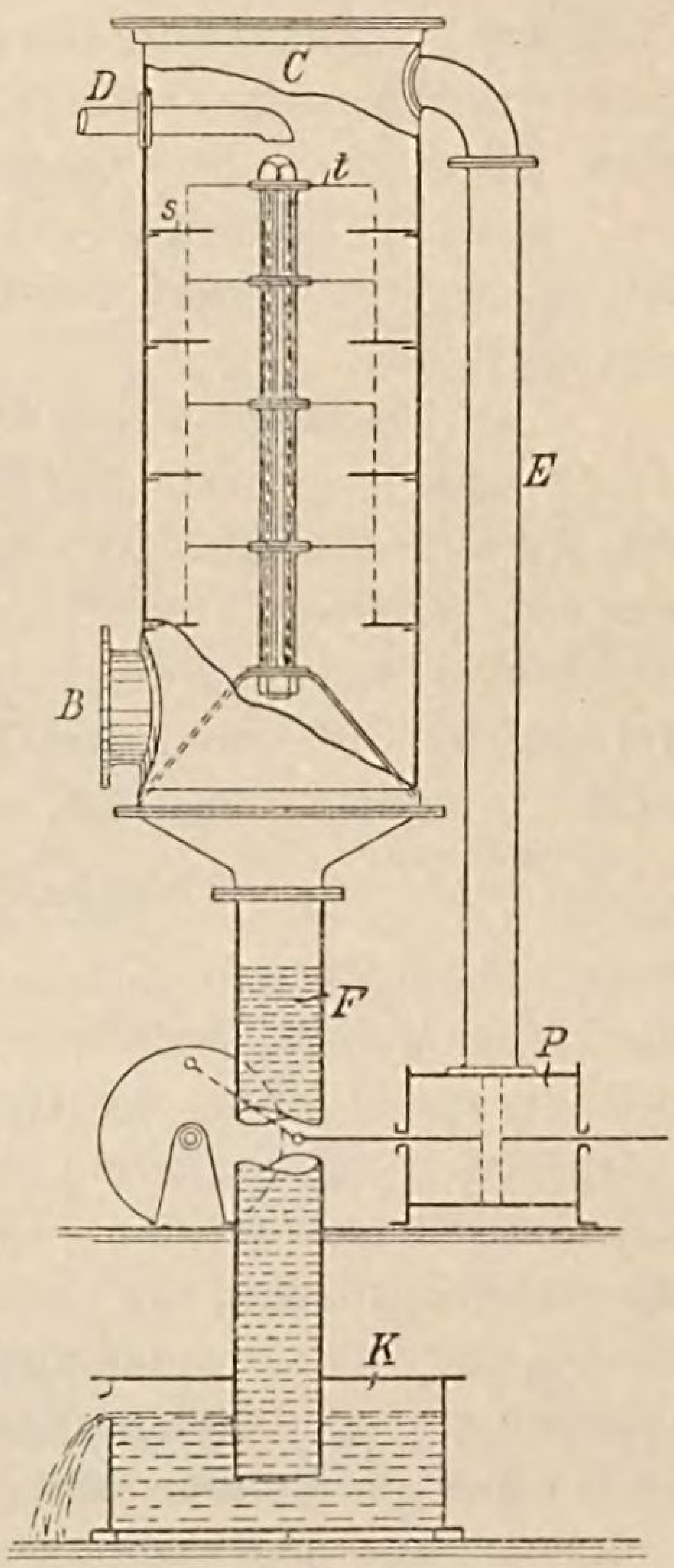


Fig. 132.

Die Safträume des I. und II. Körpers bedürfen ebenfalls des Evakuierens. Man kann dies durch besondere „Brüdenpumpen“ besorgen, welche mit den Heizräumen des II. und III. Körpers verbunden sind und aus diesen gleichzeitig das Kondenswasser des Heizdampfes abführen. (In der Fig. 131 führt Rohr e das Kondenswasser aus dem Heizraum des I. Körpers ab.) Gewöhnlich aber evakuiert ein und derselbe Kondensator die Körper III, II und I. Man führt die Dämpfe des Heizkörpers III (also die Saftdämpfe des Körpers II) nebst dem Kondenswasser durch Rohr v, Fig. 131, zunächst zu einem Wasserscheider w (s. u.), welcher das Wasser durch Rohr y ableitet, während die Dämpfe durch Rohr x zum Kondensator geführt werden; durch Stellung des Ventiles 20 kann die Saugwirkung des Kondensators auf Saftraum II genau geregelt werden; die Verdünnung in II mufs eine geringere sein als in III. Ebenso wird der Abdampf aus Heizraum II, nachdem er einen Wasserscheider passiert hat, durch die Rohre 1 13 an den Heizraum des Körpers III angeschlossen, und hier noch zum Heizen verwendet.

[1]) Von J. Schwager in Berlin.

Der vorgewärmte Dünnsaft wird aus einem hochstehenden Behälter A durch Rohr aa in den „Dünnsaftkörper“ I eingelassen; fliefst dann, konzentrierter, durch Rohr d i, Ventil 3, nach Körper II, von da durch q r, Ventil 14, nach dem „Dicksaftkörper“ III; diesen verläfst er als fertiger Dicksaft durch Rohr t, Ventil 23 und gelangt in einen Saftheber oder zur Pumpe, zur Weiterbeförderung. Diese Strömung des Saftes kann bei geregelter Ventilstellung ununterbrochen stattfinden. Zur Beobachtung des Kochens dienen Glasfenster („Augen“), s. Ansicht des Körpers III, ein Probenehmer, Thermometer, Vakuummesser und Wasserstandsrohr; ein „Butterhahn“ dient zum Einlassen von etwas Fett bei starkem Schäumen. Unten befinden sich Mannlöcher. Die Leitung f g o u mit den Ventilen 4, 6, 7, 11, 15, 16, 21, 22 etc. dient zum Ein- und Auslassen von Spülwasser, Ventile 8, 12 und 17 dienen zum Einziehen von Säure zum Reinigen.

Das Verdampfen des Saftes erfolgt um so rascher, je gröfser die Heizfläche und je gröfser der Unterschied zwischen den Temperaturen der Heizdämpfe und der Säfte ist. Hat der Heizdampf für Körper I die Temperatur 112° und der Saft in III 60°, so beträgt das „Temperaturgefälle“ 52°; wenn ein Dreikörper in allen drei Körpern bei gleichen Heizflächen gleich viel Wasser verdampfen soll, mufs das Temperaturgefälle auf die 3 Körper gleichmäfsig verteilt werden, also hier der Heizdampf für Körper II die Temperatur von $112 - \frac{52^0}{3} = 94^2/_3{}^0$ C besitzen, entsprechend einem Druck von 628 mm, der Heizdampf für Körper III $77^1/_3{}^0$ C = 318 mm Druck. Ein Dreikörper arbeitet vorteilhafter als ein Zweikörper, weil in ersterem mehr vom erzeugten Saftdampf wieder zum Heizen benutzt wird; ein Vierkörper vorteilhafter als ein Dreikörper u. s. f., doch sind die Dreikörper die gebräuchlichsten, weil die Anschaffungskosten für Vier- und Fünfkörper die Vorteile des billigeren Betriebes übersteigen können.

Liegende Verdampfapparate haben vor den stehenden Robertschen den Vorzug gröfserer Heizflächen und gröfserer Flüssigkeits-Oberfläche, den Nachteil eines geringeren Steigraumes für die verspritzten Safttropfen. Die sehr vollkommenen und sehr verbreiteten liegenden Mehrkörper von Wellner-Jelinek sind kofferartige Kessel mit gewölbter Decke, ähnlich der Fig. 134, aber ebenem Boden, in deren unterem Teil mehrere Systeme von horizontalen engen Heizröhren liegen; der Heizdampf cirkuliert innen, während der Saft sich aufsen befindet. Dadurch wird namentlich die Entfernung der sich beim Eindampfen abscheidenden Krusten von Kalksalzen erleichtert, welche die Röhren der stehenden Apparate unangenehm verstopfen können. Auch schaltet man in die Leitung, welche den Saft aus einem Körper in den folgenden führt, Zwischenfilter ein.

Der Rückdampf (Retourdampf), welcher zum Heizen des ersten Körpers dient, steht in den Zuckerfabriken in grofsen Mengen zur Verfügung. Der Auspuffdampf der Dampfmaschinen, der aus den Scheidepfannen und der vom Vakuum zurückkehrende schon genützte Dampf werden in einer gemeinsamen Leitung gesammelt, welche durch Ventile unter einem Überdruck von ca. $^1/_2$ Atm. gehalten wird, entsprechend einer Temperatur von 111°. Dadurch wird die Heizkraft des Rückdampfes erhöht, natürlich auf Kosten der Leistung

des direkten Dampfes in den Maschinen. Mit der Rückdampfleitung ist an ihrer tiefsten Stelle ein Wasserscheider (Kondenstopf, Schwimmerkiste) Fig. 133, verbunden, welcher die Aufgabe hat, Wasser von Dampf zu sondern und ersteres von Zeit zu Zeit selbstthätig zu entleeren, ohne Dampf austreten zu lassen. Bei a schliefst der Wasserscheider an die Dampfleitung an und nimmt das Kondenswasser auf, dies hebt steigend einen Schwimmer S, der auf der Stange d gleitend, bei niedrigem Wasserstand durch sein Gewicht auf den Hebel b drückt und das Ventil c schliefst; beim Steigen des Schwimmers wird der Hebel b, welcher nicht mit S verbunden ist, frei und Ventil c wird durch den Druck des Wassers nach oben geöffnet, worauf das Wasser bei e ausgeworfen wird. Man kann auch umgekehrt das durch den inneren Druck geschlossene Ventil durch das Steigen des Schwimmers mittels einer damit verbundenen Zugstange öffnen lassen. Solche Wasserscheider werden auch an die Heizkörper des Verdampfapparats angeschlossen, so dafs die Brüdenpumpen bezw. der Kondensator nur die nicht kondensierten Wasserdämpfe und Gase abzusaugen haben. Die Kondenswässer dienen, wenn sie keine mitgeführte Safttröpfchen und kein Ammoniak enthalten, zum Speisen der Dampfkessel.

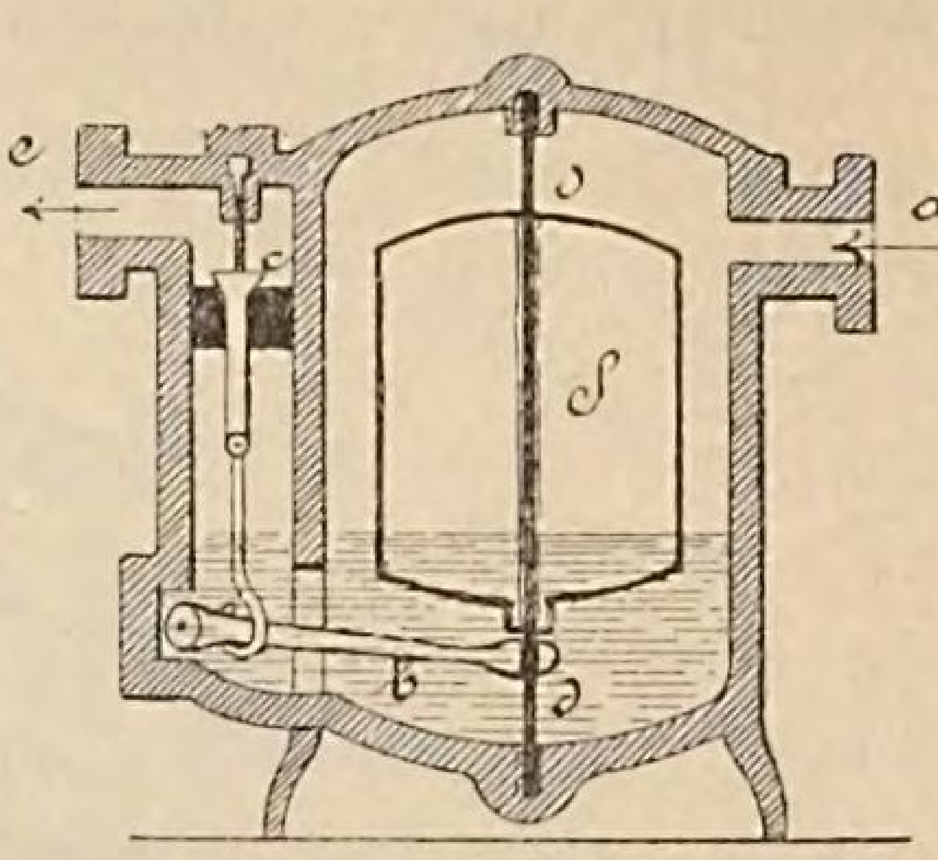


Fig. 133.

Die zum Kondensator ziehenden Dämpfe erfordern eine grofse Wassermenge zur Verdichtung. Wenn von einem Dreikörper nur die Dämpfe vom dritten Körper, 1600 DCtr. täglich, (S. 368) von 60° zu verdichten sind, und das Fallwasser sich dabei von 10° auf 60° erwärmt, so sind dazu, da die Verdampfungswärme des Wassers bei 60° 565 Cal. beträgt, $\frac{1600 \times 565}{50} = 18080$ DCtr. Fallwasser täglich, oder etwa $1^1/_4$ cbm die Minute erforderlich, eine Menge, die in der Praxis noch erheblich überschritten wird, zumal der Kondensator auch die Dämpfe aus den ersten Körpern z. T. mit zu verdichten hat. Diese grofsen Wassermengen sind durch Pumpen ununterbrochen auf die Höhe des in den obersten Etagen der Fabrik aufgestellten Kondensators zu heben.

Um die Wärme der zum Kondensator ziehenden Dämpfe noch zu benutzen und um den Kondensator zu entlasten, wird jetzt allgemein und mit grofsem Vorteil zwischen den Verdampfapparat und Kondensator ein Röhrenvorwärmer eingeschaltet, worin diese Dämpfe den Rübensaft vor seinem Eintritt in die Scheidepfannen auf etwa 50° vorwärmen. Das Fallwasser des Kondensators wird in der Regel durch Herabtropfen über Dornenwände abgekühlt und dann zur Rübenwäsche benutzt.

Verkochen. Nach dem Eindampfen im Verdampfapparat wird der Dicksaft nochmals durch Filterpressen filtriert (früher durch Kohle); sehr zweckmäfsig ist nochmaliges vorsichtiges Abstumpfen der wieder vermehrten Alkalität durch Säuren, Schweflige Säure oder am besten Phosphorsäure, welche mit Kalk sofort unlösliches Phosphat erzeugt. Der geklärte Dicksaft, Klärsel genannt, gelangt vorgewärmt in das Vakuum Fig. 134.

Die älteren Vakuumapparate sind kugelförmig oder cylindrisch mit zwei halbkugeligen Böden, ganz oder teilweise aus Kupfer, und werden mit hochgespanntem Dampf, von etwa 4 Atm. aus den Kesseln, geheizt. Als Heizkörper dienen ein Doppelboden und zwei im Innern liegende Kupferschlangen; Rückdampf und Kondenswasser gehen in die Rückdampfleitung. Man kocht

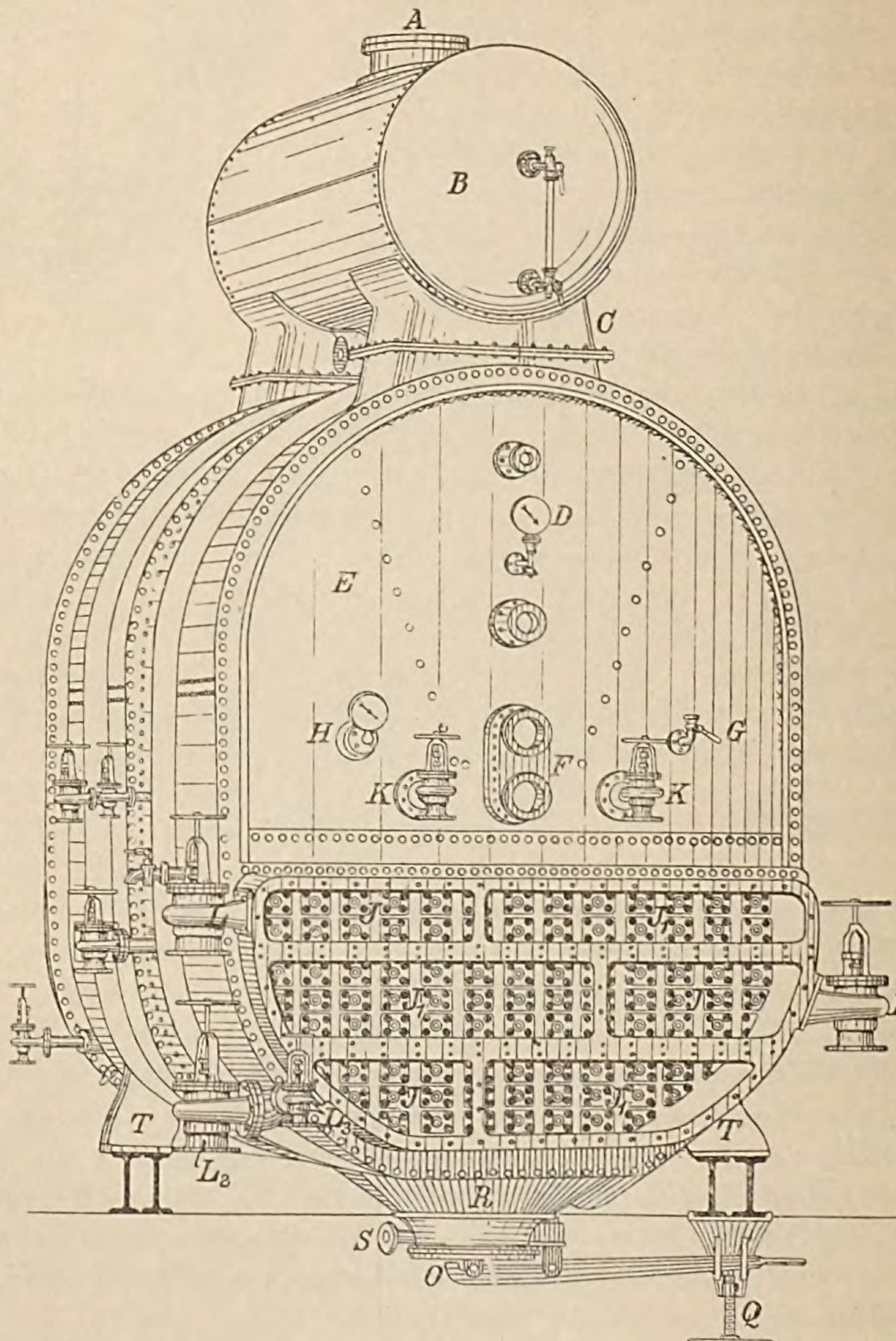


Fig. 134.

unter Luftverdünnung bei 70—85° C, unter Anwendung eines Kondensators, wie beim Verdampfapparat.

Seitdem v. Lippmann nachgewiesen hat, dafs bei dem Kochen des Dicksaftes mit hochgespanntem Dampf eine merkliche Menge Zucker (bis 0,3 %) zer-

stört wird — in der Umgebung der Dampfschlangen herrscht trotz des Evakuierens in der schwer beweglichen Masse eine höhere Temperatur — konstruiert man jetzt Vacua für Heizdampf von geringerer Spannung mit entsprechend vergröſserten Heizflächen. Man verwendet in diesem Falle z. B. Heizdampf, den man aus dem Verdampfapparat entnimmt, muſs dann aber (unrationell) die Temperatur des Rück- (Retour-) Dampfes, und damit den Gegendruck der Maschinen auf $^3/_4$—1 Atm. erhöhen (Rillieux und Lexa), um einen genügend heizkräftigen Rückdampf zu erhalten. Greiner-Pauly erzeugen das Mehr an Rückdampf durch Einschaltung eines „Saftdampfkörpers" vor dem Verdampfapparat, in welchem der Dünnsaft von 10° auf 16° Bx. unter einem Überdruck von $1^1/_4$ Atm. (125° C) eingedampft wird; der im Saftdampfkörper entwickelte sehr heizkräftige Saftdampf dient zum Heizen des Vacuums, sowie zum Vorwärmen von Säften etc. Das Kochen unter Druck scheint indes auch bei Dünnsaft nicht unbedenklich zu sein, jedenfalls sollte man die Temperatur von 120° nicht überschreiten.

Ein neueres Vakuum für Heizdampf von niederer Spannung, von Kofferform, nach Wellner-Jelinek zeigt die Fig. 134. In dem Saftraum E befindet sich das zu verkochende Klärsel, dessen Dämpfe durch den Saftfänger B durch Rohr A zum Kondensator gehen. Die Heizkörper bestehen aus engen horizontalen Messingröhren, in sechs Vorkammern JJ_1 (in der Figur geöffnet) mündend. Die Heizdämpfe treten aus den Ventilen LL_1L_2 in die Vorkammern J, ziehen in den in diese mündenden Heizrohren nach hinten und in den in J_1 mündenden nach vorn, um von hier durch einen Wasserscheider in die allgemeine Rückdampfleitung abgeführt zu werden. Das Klärsel bezw. die Füllmasse cirkuliert frei um die Heizrohre und wird nach Beendigung des Kochens durch eine weite Öffnung bei O abgelassen. F sind Schaugläser, D ist ein Manometer, H ein Thermometer, G ein Fetteinlaſs, KK Einlaſsventile für das Klärsel.

Man kocht in der Regel auf Korn, d. h. bis zur Krystallbildung im Vakuum, möglichst weit, „stramm", ein; je reiner der Saft, um so weiter kann eingekocht werden und um so gröſser und reichlicher fällt das Korn aus. Das Vakuum wird bis zu $^2/_3$ gefüllt, während des Kochens wird öfter Klärsel nachgezogen. Durch schnelles Kochen und häufiges Nachziehen erhält man feineres Korn, durch langsames Kochen und nicht zu häufiges Nachziehen grobes Korn, was stets zu erstreben ist, weil gröberes Korn sich leichter vom Sirup trennen läſst, als feines. Nachziehen von zu viel Klärsel auf einmal kann die vorhandenen Krystalle wieder lösen. Überhaupt ist das Kochen eines richtigen Korns, das Treffen des richtigen Zeitpunktes, wo zu unterbrechen ist — wenn zu weit eingedampft wird, kocht der Inhalt fest —, u. s. w. eine durch lange Erfahrung zu erlernende Kunst, die Aufgabe des Siedemeisters. Ein „Sud" dauert 6—10 Stunden. Das fertige Produkt, eine körnige dickflüssige Masse vom Aussehen des körnigen Honigs, heiſst Füllmasse; dieselbe enthält 83 bis 88% Zucker neben 4—7% Wasser.

Der vom ersten Produkt abgeschleuderte Sirup, „Grünsirup", läſt sich nicht gut auf Korn kochen, weil er zu langsam krystallisiert; diesen kocht man „blank", d. h. bis zum möglichst dicken Sirup ein, der dann nach dem Herauslassen bei längerem Stehen allmählich Krystalle, die „Nachprodukte", ausscheidet.

Man ermittelt die richtige Konzentration durch die „Fadenprobe“; eine herausgenommene Probe mufs zwischen Zeigefinger und Daumen Fäden von bestimmter Länge ziehen.

Unliebsame Störungen beim Kochen sind „Schaumkochen“, d. i. starkes Schäumen infolge schlechter Scheidung, und „Fettkochen“, d. i. Aufhören des Siedens infolge von Gehalt an Dextran oder viel Alkali, trotz starker Temperatursteigerung, wobei Bräunung und Zersetzung des Zuckers stattfindet.

4. **Verarbeitung der Füllmasse. Rohzuckerarbeit.** Man unterscheidet Rohzucker- und Verbrauchs- (Konsum-) Zuckerarbeit. Gewöhnlich wird in den Rübenzuckerfabriken nur Rohzucker (Kornzucker)

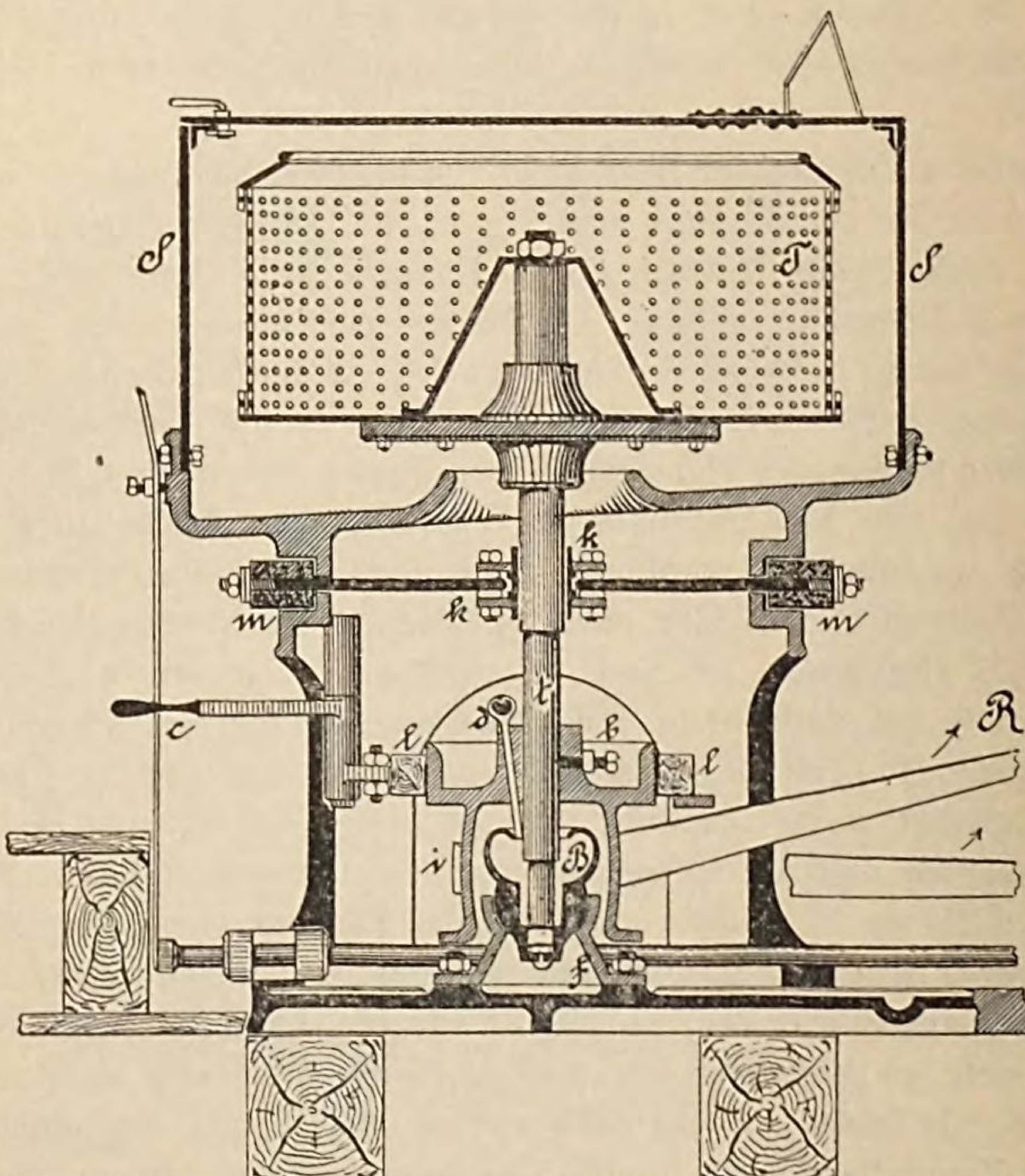


Fig. 135.

von 95—97 % Zuckergehalt hergestellt, welcher für den Konsum noch in anderen Fabriken, in den Raffinerien, gereinigt werden mufs. Manche Rohzuckerfabriken stellen unmittelbar aus dem gut gereinigten Rübensaft Konsumzucker (weifse Ware) her. Welche Fabrikation einzuschlagen ist, bestimmen Steuer- und Handelsverhältnisse.

Rohzuckerarbeit. Die auf möglichst grofses und scharfes Korn gekochte Füllmasse, etwa 86 % Zucker enthaltend, gelangt aus dem

Vakuum in gröſsere oder kleinere eiserne Kästen, worin sie etwas abkühlt, darauf in Maischapparate, oder unmittelbar in groſse „Sudmaischen“, worin die steife Krystallmasse unter Zusatz von etwas Sirup durch gezahnte Walzen zu einem gleichmäſsigen Brei verarbeitet wird, und aus diesen noch warm in die Schleudermaschinen (Centrifugen), in welchen der Sirup von den Krystallen getrennt wird. Zu diesem Zweck sind nur Centrifugen im Gebrauch; dieselben haben alle anderen Vorrichtungen verdrängt und gehören jetzt zu den wichtigsten Apparaten der Zuckerfabriken.

Eine Schleudermaschine für Rohzucker zeigt Fig. 135. Eine Lauftrommel T aus durchlochtem Stahlblech dreht sich um die Achse t, welche unten mit einem Zapfen von Hartmetall in dem Kugelspurlager B auf einem Spurstein, ebenfalls von Hartmetall, läuft; letzterer, sowie der Zapfen, müssen öfter ausgewechselt werden. Das kelchförmige Spurlager B von Rotguſs nimmt innen das Schmiermaterial von d aus auf, und liegt mit seiner äuſseren kugeligen Fläche lose in dem festgeschraubten Gehäuse f, so daſs die Achse kleinen Neigungen folgen kann. Weiter nach oben wird die Achse gehalten durch das Halslager k, welches (vgl. auch den Horizontalschnitt, Fig. 137) mit sechs Stangen und Gummibuffern m um den äuſseren Centrifugenmantel gehalten wird, so daſs auch hier die Achse etwas beweglich wird. Der Antrieb erfolgt durch die

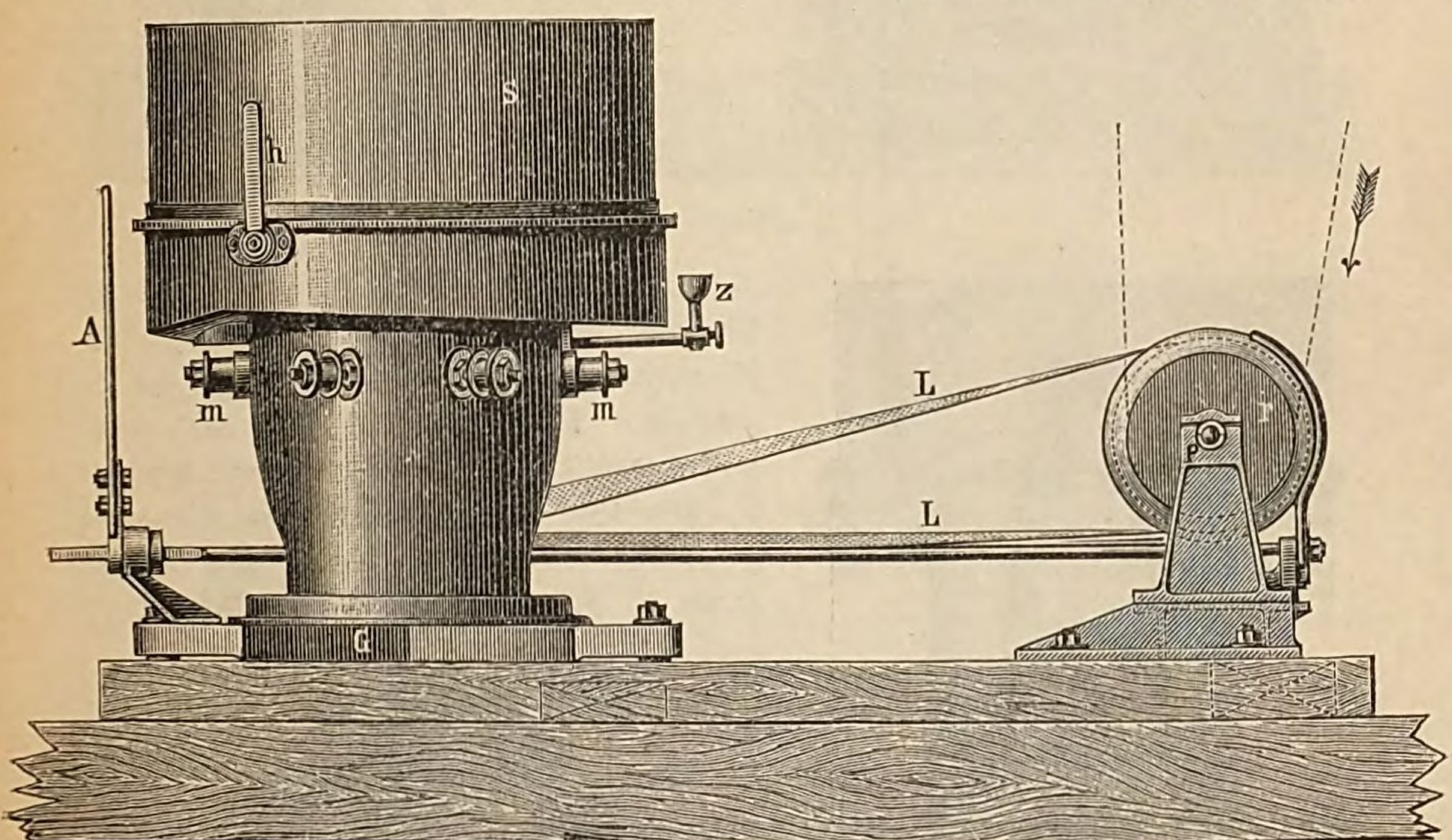


Fig. 136.

Riemscheibe i; durch Hebel c, welcher die Holzbremsen l l an die Bremsscheibe b preſst, wird die Centrifuge, nach Abstellung des Treibriemens, gebremst. Die Trommel ist mit einem Mantel S umgeben, welcher die abgeschleuderte Flüssigkeit aufnimmt. Die Wände der Trommel sind mit feinem Messingdrahtnetz ausgekleidet, welches die Krystalle zurückhält.

Der Zuckerbrei mufs sehr gleichmäfsig und nicht zu dick mitten eingetragen werden, damit er sich überall an die Trommelwand in gleich dicker Schicht anlegt; bei gestörtem Gleichgewicht neigt sich die Achse und stöfst; kleinen nicht zu vermeidenden Unregelmäfsigkeiten kann die Achse durch ihre Beweglichkeit nachgeben.

Andere Schleudermaschinen mit unbeweglicher Achse suchen das Neigen der Achse ganz zu unterdrücken, müssen aber auf festem Steinfundament aufgestellt werden, während für die obigen ein Holzfundament genügt; jene gehen ruhiger und schleudern besser ab als die mit beweglicher Achse.

Eine neuere, die Arbeit des Ausschaufelns des Erzeugnisses vermeidende Schleudermaschine der rühmlichst bekannten Firma Fesca in Berlin zeigen Fig. 136 bis 139. Die Schleudermaschine, ähnlich der oben abgebildeten,

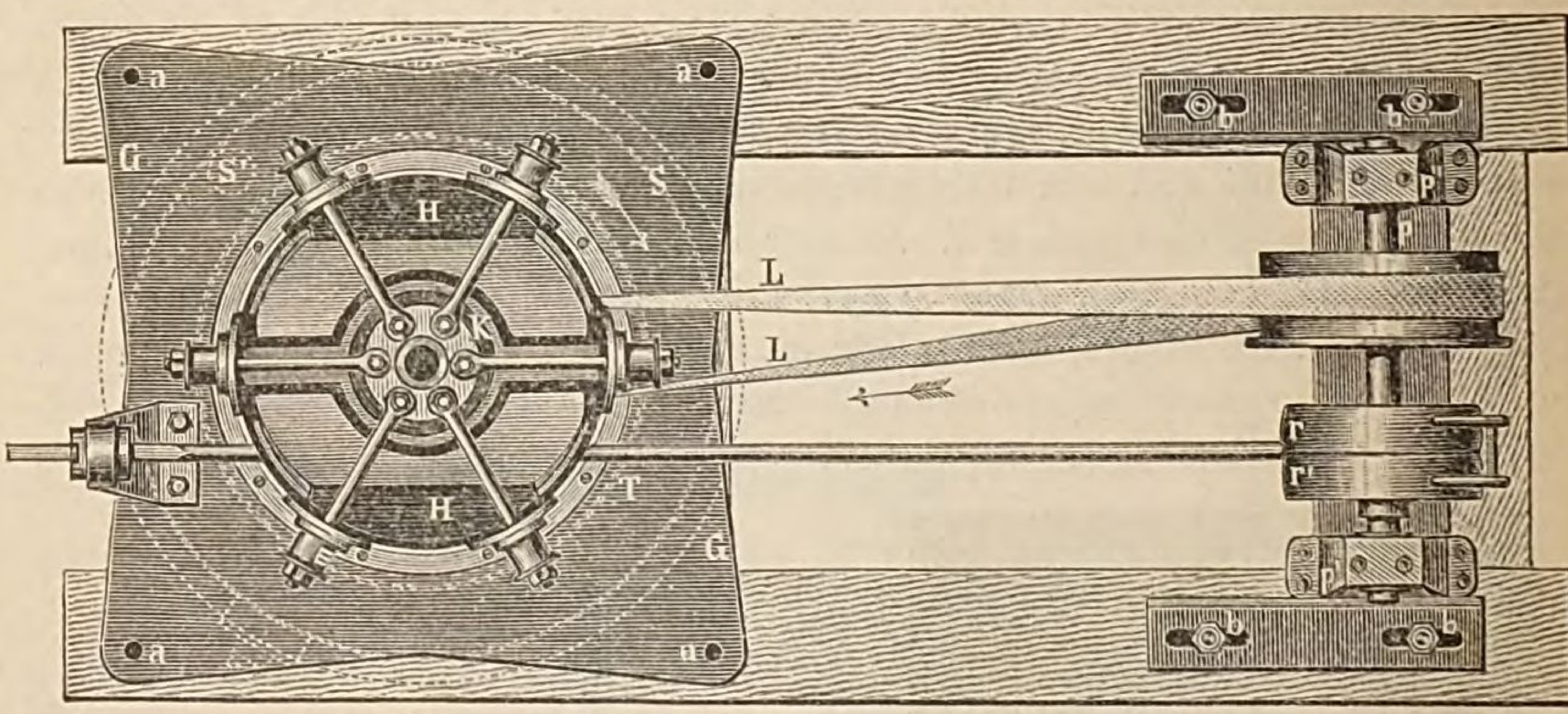


Fig. 137.

enthält eine Lauftrommel, von 800 mm Durchm. und 355 mm Siebhöhe und eine Einrichtung zur Entleerung nach unten. Dazu befindet sich auf dem Boden der Lauftrommel ein Kreisschieber C, Fig. 139, nach dessen Öffnen der ausgeschleuderte Zucker durch den Hohlraum H (Fig. 138) nach unten fällt.

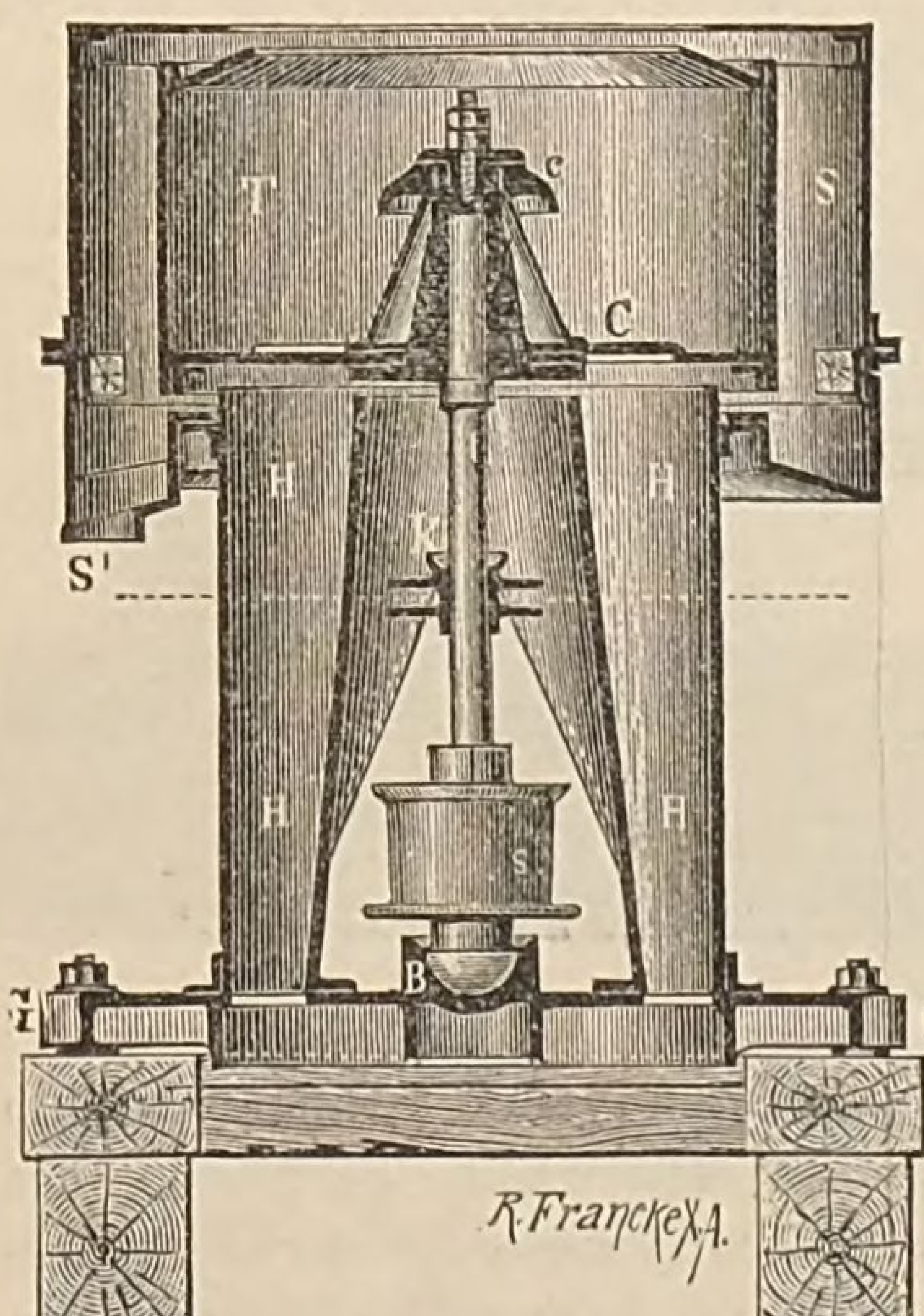


Fig. 138.

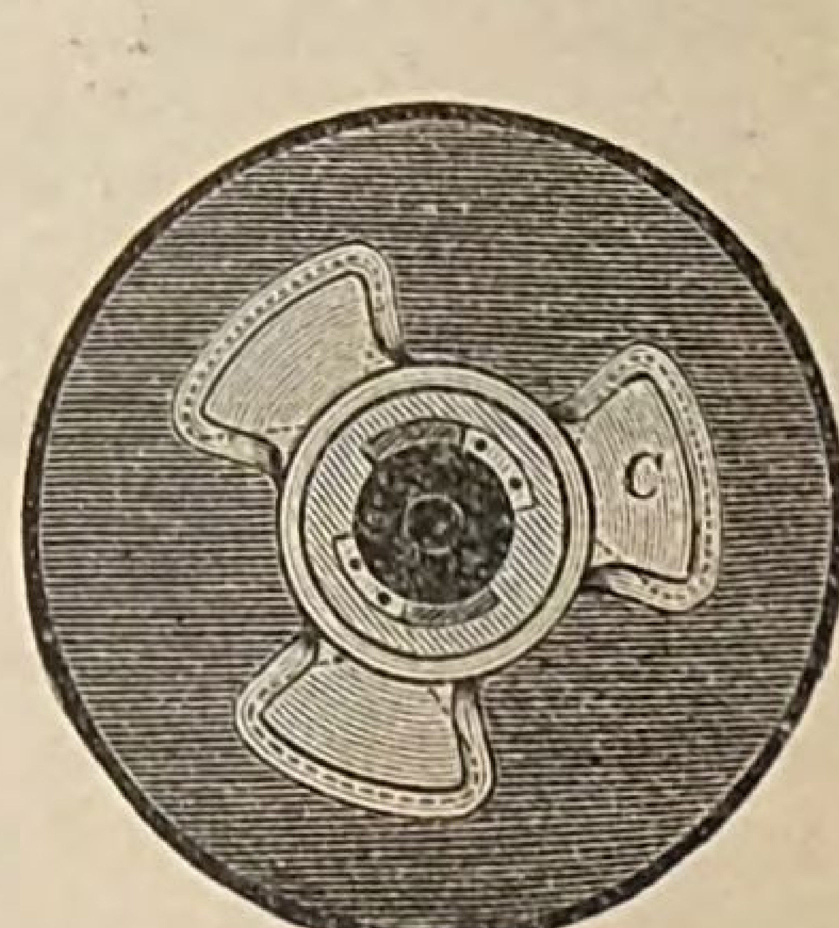


Fig. 139.

Die Schleudermaschinen für Zucker machen bei einem Trommeldurchmesser von 0,8 m etwa 1000—1200 Drehungen in 1 Min. Ihr Effekt ist proportional dem Gewicht der Ladung, dem Radius und dem Quadrat der Tourenzahl.

Die gut abgeschleuderte Füllmasse geht unmittelbar als Rohzucker von 95—97 % Zuckergehalt in den Handel; der noch anhängende gelbliche Sirup wird nicht entfernt. Der abgeschleuderte Sirup, „Grünsirup“, wird im Vakuum weiter auf „blanke“ Füllmasse eingekocht, und giebt nach mehrwöchentlichem Stehen in geheizten Räumen eine 2. Krystallisation, diese Füllmasse liefert geschleudert Produkt II oder Nachprodukt I mit 90—92 % Zuckergehalt. Der vom Produkt II abgeschleuderte Sirup wird nochmals eingekocht und bleibt dann in grofsen eisernen Kästen in geheizten Räumen bis zum Frühjahr warm stehen und hat eine 3. Krystallisation ausgeschieden, Produkt III. Ein viertes Produkt wird in der Regel nicht hergestellt, vielmehr geht der vom Produkt III abgeschleuderte Sirup, der beim weiteren Eindampfen kaum noch Krystalle absetzen würde, als Restsirup oder Melasse zur Melasseentzuckerung oder in die Melassebrennereien. Über die Ausbeute an den einzelnen Produkten s. das Betriebsschema auf folg. Seite.

Betriebsübersicht. Zur Kontrolle des Betriebes wird in den Zuckerfabriken bestimmt:

a) der Zucker der angewandten Rüben; derselbe betrage 14,27 %;

b) davon ab die Fabrikationsverluste:

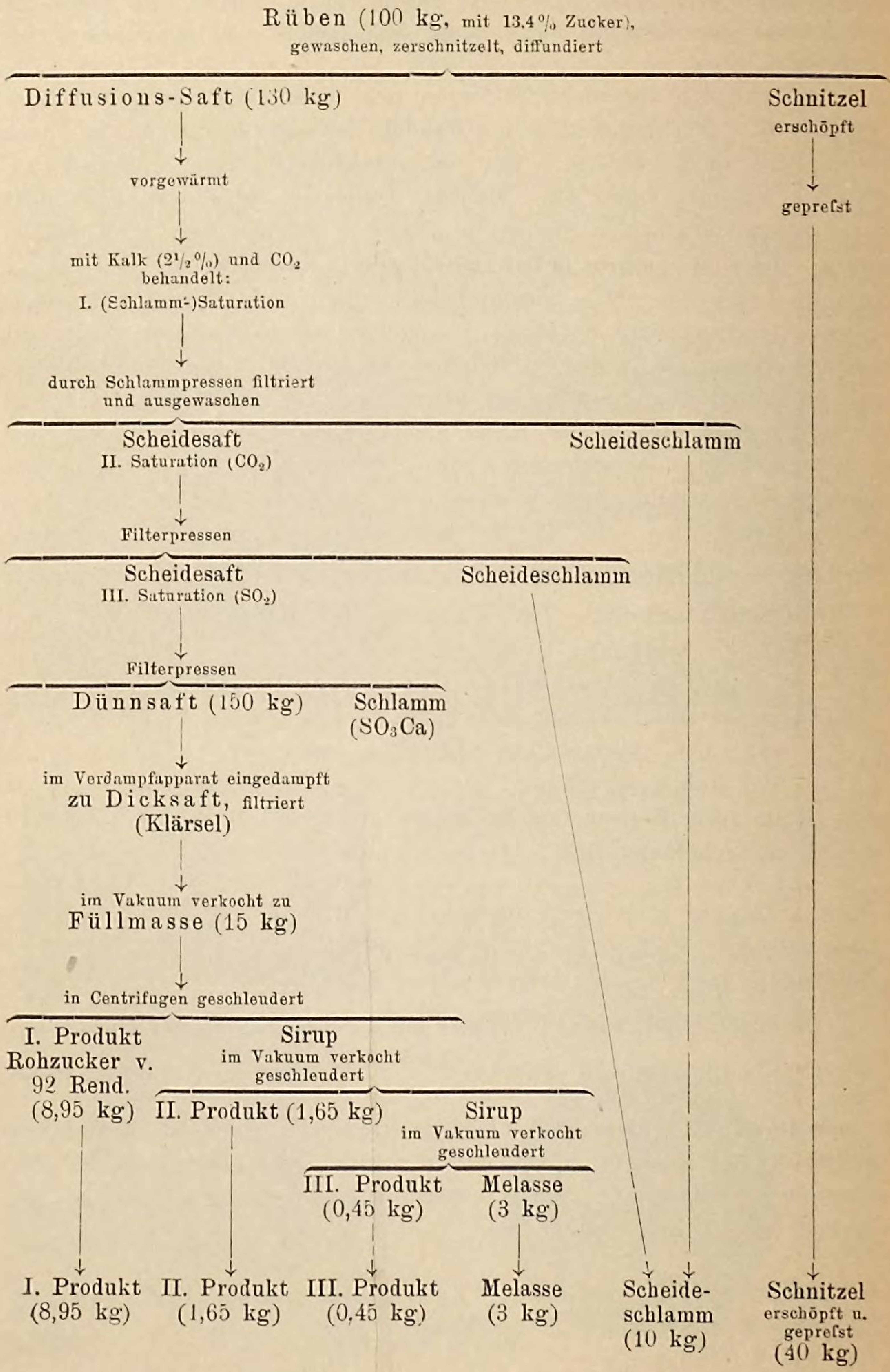
1. von den ausgelaugten Schnitzeln, auf 100 Rüben berechnet	0,29 %
2. im Ablaufwasser der Diffuseure . . .	0,08 „
3. im Scheideschlamm	0,20 „
Sa.	0,57 %
bleibt Zucker	13,70 %

Mithin sind zu erwarten aus den in einer Woche verarbeiteten 25000 DCtr. Rüben 3425 DCtr. Zucker.

c) Es wurde erhalten eine Füllmasse mit durchschnittlichem Zuckergehalt von 86 %; mithin sind zu erwarten $\frac{3425 \times 100}{86} = 3983$ DCtr. Füllmasse. In der Regel wird diese Zahl nicht ganz erreicht, zum Teil infolge von Zersetzung des Zuckers; doch gestatten die Ungenauigkeiten der Bestimmung des Zuckers durch Polarisation im Rübensaft nur eine annähernd sichere Betriebskontrolle.

Rohzucker, Kornzucker. Zusammensetzung und Analyse. Ein guter Rohzucker enthält im Mittel:

Rohzuckerfabrikation.



96,5 %	Zucker (Saccharose),
1,0 %	Organischen Nichtzucker (oft bis 1,8 %)
1,0 %	Asche, auch Salze genannt,
1,5 %	Wasser,
100,0	

dazu oft Spuren, aber selten mehr als 0,1 %, Invertzucker.

Früher wurde der Rohzucker nach Polarisation gehandelt, d. h. nach den durch Polarisation gefundenen Prozenten Zucker; jetzt handelt man ihn in Deutschland nach Rendement, d. h. nach der beim Raffinieren daraus vermutlich zu gewinnenden Ausbeute an krystallisierendem Zucker. Man findet dies Rendement durch Abziehen der fünffachen Menge der Asche von der Polarisation, z. B. für obigen Rohzucker 96,5 — (5 × 1,0) = 91,5 Rend., indem man annimmt, dafs 1 Teil Salze (Asche) 5 Teile Zucker unkrystallisierbar macht. Aufserdem wird von der Polarisation event. noch der vierfache Betrag des Invertzuckers abgezogen. Diese konventionelle Berechnung ist sehr ungenau, denn auch der organische Nichtzucker wirkt melassebildend.

Man bestimmt die Saccharose im Rohzucker durch Lösen von 26,048 g Zucker zu 100 cm (diese Lösung hat 1,1 spez. Gew.), unter Zusatz von etwas Bleiessig, Filtrieren und Polarisieren in 20 cm langer Schicht; der Apparat von Ventzke-Scheibler und der Halbschattenapparat von Schmidt & Haensch geben dann bei 17,5° auf der Skala unmittelbar die Zuckerprozente an. Vgl. S. 348.

Wenn Pluszucker im Rohzucker enthalten ist, fällt die Polarisation zu hoch aus; man bestimmt dann auch das Drehungsvermögen des Zuckers nach der Inversion durch verdünnte Säuren. Reine Saccharose zeigt invertiert eine bestimmte Drehung nach links (Formel von Clerget-Herzfeld), die durch Pluszucker verändert wird. Durch die Formel von Creydt kann der Gehalt an Pluszucker neben Rohrzucker ermittelt werden.

Invertzucker wird durch alkalische Kupferlösung bestimmt, unter Berücksichtigung der geringen Oxydierbarkeit der Saccharose; z. B. mit Fehlingscher Lösung nach den Tabellen von Herzfeld; besser noch mit einer Lösung von Kaliumkupferkarbonat nach Soldaini-Ost, welche Saccharose fast gar nicht angreift.

Die Salze, d. h. die Asche, findet man durch Einäschern unter Zusatz von einigen Tropfen SO_4H_2, wodurch das Veraschen wesentlich beschleunigt wird, und Abziehen von $^1/_{10}$ des Gewichts. — Das Wasser durch langsames Trocknen bei 100°. — Der organische Nichtzucker ergiebt sich aus der Differenz.

5. **Verbrauchszucker** (Konsumzucker). Der Rohzucker wird in der Regel in den Zuckerraffinerieen nochmals aufgelöst, die Lösung gereinigt und eingedampft und die Krystalle durch Schleudern und Decken von den anhängenden Sirupen vollständig befreit. Die vollständige Entfernung der Sirupe ist namentlich bei dem Rübenzucker erforderlich,

weil dieselben einen unangenehm bittern Geschmack besitzen, ist aber auch bei dem Rohzucker aus Zuckerrohr für die Herstellung einer weifsen Ware notwendig. Neuere Raffinierverfahren vermeiden das Wiederauflösen des Rohzuckers und beschränken sich darauf, die Rohzuckerkrystalle nur durch Decken und Waschen zu reinigen.

Reinere Rohzuckersorten werden unmittelbar in Wasser zu Dicksaft gelöst; unreinere, namentlich Nachprodukte, werden vorher mit einem reineren Ablaufsirup gemaischt und in Centrifugen ausgeschleudert. Man setzt der Lösung etwas Kalk zu und erhitzt zum Sieden; Eiweifsstoffe werden gefällt und Invertzucker zerstört; zur Entfernung gröfserer Mengen Schwefelsäure wird wohl Chlorbarium zugesetzt, welches die löslichen Sulfate in Chloride verwandelt. Ist der Saft zu stark alkalisch, so wird Schweflige Säure eingeleitet. Nachdem durch Filterpressen filtriert ist, folgt in der Regel eine Filtration durch Knochenkohle.

Die Knochenkohle ist für die Herstellung von weifsem Konsumzucker aus weniger reinen Rohzuckern bislang nicht zu entbehren. Dieselbe besteht im Mittel aus 75—80 % $(PO_4)_2Ca_3$, 6—8 % CO_3Ca, 1 % Magnesiumphosphat und Karbonat, 7—12 % Kohle und geringen anderen Beimengungen. Ihre reinigende Wirkung beruht auf der festen Bindung der färbenden Stoffe, der organischen Nichtzuckerstoffe und der gelösten Salze, namentlich der Kalk- und Magnesiumsalze; sie vermag dem Zuckerkalk Kalk zu entziehen. Diese Stoffe werden der Kohle durch Auswaschen nur teilweise und sehr langsam wieder entzogen, während aufgenommener Zucker leicht durch Wasser auszuwaschen ist. Die reinigende Kraft ist sowohl auf Rechnung des Kohlenstoffs wie der übrigen Bestandteile der Kohle zu setzen; mit Zucker getränkter und geglühter Bimstein oder Phosphate allein wirken nicht wie Knochenkohle; sie wirkt zum Teil mechanisch durch Oberflächenanziehung, zum Teil chemisch.

Die Knochenkohle wird, in erbsen- bis nufsgrofsen Stücken, gesiebt, in 6—10 m hohe und bis 1 m weite eiserne Cylinder, Filter, gefüllt, mit Siebböden und Filtertüchern oben und unten, und der Saft heifs hindurchfiltriert. Von einer grofsen Zahl neben einander aufgestellter Kohlenfilter werden zwei oder drei zu einer Batterie vereinigt; zuerst wird Dampf eingeleitet zum Anwärmen, dann der Saft hindurchfiltriert und mit Wasser abgesüfst; einen kleinen Rest Zucker giebt man verloren. Wenn Filter 1 nicht mehr wirkt, wird es ausgeschaltet und 2 mit 3 und 4 verbunden u. s. f.

Die unwirksam gewordene Knochenkohle wird wieder belebt. Man behandelt sie längere Zeit mit einer die aufgenommenen Phosphate und Karbonate lösenden, berechneten Menge Salzsäure; die Kalksalze in der ursprünglichen Kohle, der „Konstitutionskalk“, sollen dabei nicht angegriffen werden. Dann läfst man die Kohle mit Flüssigkeit längere Zeit stehen, worauf durch „Gärung“ Zersetzung und Lösung der aufgenommenen organischen Stoffe stattfindet, läfst das gärende übelriechende Wasser ab und wäscht in Waschtrommeln anhaltend mit Wasser, auch mit dem ammoniakhaltigen Brüdenwasser oder mit

Sodawasser zur Zersetzung und Entfernung des Gipses. Zuletzt wird getrocknet und bei mäfsiger Temperatur geglüht, in Systemen von senkrechten eisernen Röhren, welche in der Mitte im Ofen stehen, in denen die Kohle allmählich hinabfällt, um unten abgekühlt von Zeit zu Zeit gezogen zu werden. Bei der Wiederbebung, welche in einem besonderen „Kohlenhaus" ausgeführt wird, mufs das Korn der Kohle möglichst geschont werden. Die Staubkohle und die schliefslich durch Abnahme des Kohlenstoffs unwirksam gewordene Kohle wird an Superphosphat-Fabriken verkauft.

Der durch Kohle filtrierte Dicksaft, Klärsel, wird im Vakuum zur Füllmasse eingekocht, zu groben oder feinerem Korn, in der Regel unter Zusatz von einer Spur Ultramarin zur Verdeckung der gelblichen Färbung. Die Füllmasse wird in sehr verschiedener Weise verarbeitet. Das wertvollste und noch immer vorzugsweise hergestellte Erzeugnis sind die Brote oder Hüte. Dazu wird die heifse Füllmasse in, den Broten entsprechende, innen lackierte Blechformen gefüllt, welche unten an der Spitze eine mit Pfropf verschlossene Öffnung besitzen, und im „Füllhaus" bei etwa 35° zum vollständigen Krystallisieren hingestellt. Die Hüte kommen auf den Zuckerboden, wo nach geöffneter Spitze der Sirup abtropft; wenn nichts mehr abtropft, wird der noch anhängende „Grünsirup" durch „Decken" mit gesättigten reineren Zuckerlösungen verdrängt, zuletzt mit einer ganz farblosen reinsten „Deckkläre", die durch Sättigen von Wasser mit reinem Zucker hergestellt wird. Die letzten Decken von einer Operation dienen als erste für die nächste. Die letzte anhängende Deckkläre wird durch Absaugen, „Nutschen", entfernt. Die Hüte werden mit der offenen Spitze mit Gummiringen in Öffnungen von Rohrleitungen (Nutschbeete) gesteckt, und diese mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt.

Die noch feuchten Hüte stellt man längere Zeit auf die Breitseite, zur gleichmäfsigen Verteilung des Sirups, nimmt dann die Form ab, stumpft die meist beschädigte Spitze durch Abdrehen ab und trocknet in Trockenstuben bei langsam bis 50° gesteigerter Temperatur, bis das Brot beim Anklopfen hell klingt. Die Herstellung eines guten Brotes ohne Streifen und Blasen, von überall gleichem Korn, erfordert grofse Sorgfalt.

Neben der umständlichen und kostspieligen Herstellung der Brote hat sich die Herstellung von reinem Verbrauchszucker mittels der Schleudermaschinen eingebürgert, in denen der Zucker schwierig in Brotform, leichter in rechteckigen Platten und Stäben, oder am leichtesten in losen Krystallen erhalten wird.

Zur Herstellung von losen Krystallen wird die Füllmasse, mit Ablaufsirup gemaischt, in Centrifugen geschleudert und darauf eine Dampf- und mehrere Klärseldecken gegeben. Man leitet in das Innere der Trommel fein verteilten Wasserdampf, der vorher vom flüssigen Wasser befreit, getrocknet ist; derselbe macht, die Zuckermasse durchdringend, den Sirup dünnflüssiger, löst aber auch etwas festen Zucker mit auf. Dann folgen mehrere Klärseldecken; reinere, zuletzt ganz reine, farblose gesättigte Zuckerlösungen werden in eine in der Mitte der Schleudermaschine aufgestellte Siebtrommel eingegossen, von wo sie durch die Siebe die Zuckermasse durchdringen und die gelben Sirupe verdrängen. Die letzten Klärseldecken werden wieder als erste für die nächste Operation verwendet.

Hat man sehr reine Säfte auf grobes Korn gekocht und die Füllmasse sofort vorsichtig ausgeschleudert, so erhält man Krystallzucker in losen, allseitig gut ausgebildeten Krystallen; ist das Korn feiner, so heifst das Erzeugnis „Sandzucker“ oder „Granulated“. „Gemahlene Raffinade“ erhält man durch Trocknen und Zerkleinern der Brocken, unter Schonung der Krystalle. Abfälle werden fein gemahlen und kommen als Knoppern, Griefs und feinster „Puder“ in den Handel.

Zucker in Platten und Würfel erhält man nach den Verfahren von Matthée & Scheibler und von Selwig & Lange. Nach letzterem wird die Füllmasse in rechteckige Formen mit Zwischenwänden gefüllt, so dafs einzelne Platten von 2—3 cm Dicke entstehen. Nach dem vollständigen Krystallisieren werden Bündel solcher Platten, in Rahmen gespannt, in einer achteckigen Schleudermaschine ohne Dampf abgeschleudert, dann in einem verschlossenen Kasten, nachdem derselbe evakuiert ist, mit Deckkläre getränkt, welche auf diese Weise sehr vollständig in die Poren eindringt, wieder geschleudert und dasselbe noch einmal wiederholt. Die zweite Decke dient für die nächste Operation als erste. Die nun vollkommen reinen Zuckerplatten werden getrocknet, in Prismen zersägt und diese durch eine „Knipsmaschine“ in Würfel zerknipst.

Die Herstellung der Würfel geschieht auch durch Pressen loser Krystalle. Die ausgeschleuderte und gedeckte Krystallmasse wird, noch feucht, durch Pressen in mehr oder weniger dichte Prismen geformt, welche nach dem Trocknen in Würfel zerknipst werden. Sind sie wenig dicht, so süfsen sie natürlich nicht so stark, wie die dichteren krystallisierten Stücke von gleicher Gröfse. Pilé ist ein in Österreich viel fabrizierter Schleuderzucker in Kreissegmentform. Melis nennt man weniger reinen aus den Ablaufsirupen hergestellten, weifsen Zucker von feinerem Korn, in Brot- oder Würfelform. Farin sind die letzten Nachprodukte der Raffinerieen.

Kandiszucker ist Zucker in grofsen, gut ausgebildeten Krystallen. Man stellt ihn her durch langsames Krystallisierenlassen blank gekochter Füllmassen in gröfseren Gefäfsen an ausgespannten Bindfäden, bei 50—60°. Weifser Kandis stammt aus reinster Füllmasse, brauner ursprünglich aus gefärbten Zuckerrohrsäften, woher sein aromatischer Geschmack; jetzt färbt man ihn künstlich mit Zuckerrohrmelasse oder mit Zuckerkouleur.

Um Konsumzucker aus Rohzucker herzustellen, ohne denselben wieder aufzulösen, bedarf es einer sehr guten grobkörnigen Ware, ohne Knoten, Schmutz und Fett. Man maischt mit hellen Sirupen, schleudert und deckt mit farbloser Deckkläre und Dampf etc. wie Raffinadefüllmasse; oder man füllt nach Steffen die Füllmasse in mehrere übereinander stehende Hutformen, und wäscht durch oben aufgegossene Deckkläre aus. Die so dargestellte weifse Ware heifst, wenn sie aus losen Krystallen besteht, „Granulated“; wenn sie durch Decken in Hüten gewonnen wird, „Melis“ im eigentlichen Sinne.

Wollen die Rübenzuckerfabriken unmittelbar aus dem Saft Konsumzucker herstellen, so haben sie ihre auf grobes Korn gekochte Füll-

masse zu behandeln wie die Raffinerieen. Dann aber ist Filtration des Saftes über Knochenkohle erforderlich oder es wird der Saft an Zucker durch „Einwurf“ von geringwertigem Rohzucker angereichert, wodurch der Reinheitsquotient erhöht wird — „Einwurfsmelis“, im Gegensatz zu dem aus Saft allein hergestellten „Saftmelis“. Für die Klärseldecken mufs ein beträchtlicher Teil der Erzeugnisse oder zugekaufter (geschleuderter) Rohzucker aufgelöst werden.

Der reinste Zucker des Handels enthält 99,9 % Saccharose und mehr, der Rest besteht zur Hälfte aus Wasser. Unreinere weifse Zucker enthalten selten weniger Zucker als 99,5 %.

Entzuckerung der Melasse.

Aus deutschen Rüben werden 3—4 % Melasse gewonnen mit $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ des Gesamtzuckers der Rübe, welche als unveränderte Saccharose in der Melasse enthalten ist, aber durch die organischen Nichtzuckerstoffe und die Salze am Krystallisieren verhindert wird. Bis vor 20 Jahren nur zur Spiritusgewinnung brauchbar, wird heute der gröfsere Teil der Melasse auf Zucker verarbeitet, zum Teil in Verbindung mit der Rübenzuckerarbeit, meist in besonderen Fabriken. Ob die Melasseentzuckerung oder die Melassebrennerei vorteilhafter ist, entschieden namentlich Steuerverhältnisse. In Deutschland war während des Bestehens der Materialsteuer die Melasseentzuckerung sehr vorteilhaft, weil die Steuer nur von der Rübe erhoben, die Exportprämie aber auch dem Melassezucker voll ausbezahlt wurde. Heute wird im allgemeinen die Melasse vorteilhafter auf Spiritus verarbeitet; die Melasseentzuckerung in den Rübenzuckerfabriken hat sehr abgenommen, s. S. 384, doch werden die grofsen Fabriken, welche ausschliefslich Melasse nach dem Strontianverfahren verarbeiten, bestehen bleiben. Auch in Frankreich ist infolge der günstigen Spiritussteuer die früher schwunghaft betriebene Osmose-Entzuckerung fast ganz eingestellt worden.

Die Melasse ist eine dicke schwarzbraune, mehr oder weniger alkalische Flüssigkeit von etwa 80° Brix (= 42,3 alte oder 43,1 neue Baumégrade). Sie enthält nahezu 50 % Zucker und 30 % Nichtzucker, davon 10 % Asche mit 5,5 % Kali, und 20 % organischen Nichtzucker mit 1,9 % N. Ist die Melasse durch Osmose schon z. T. entzuckert, so ist ihr Gehalt an Nichtzuckerstoffen viel erheblicher; solche Melasse ist nur an Melassebrennereien verkäuflich. Der Zucker enthält oft mehrere Prozente R a f f i n o s e (S. 354), welche nicht nur die Bestimmung, sondern auch oft die Krystallisation des Melassezuckers erschweren; auch mehr oder weniger Invertzucker; von Nichtzuckerstoffen: Betaïn, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Leucin, Tyrosin, Proteïnstoffe, Arabinsäure und andere Säuren, Dextran und unbekannte Umwandlungs-

produkte des Zuckers und der Eiweifsstoffe. Da die Melasse das gesamte Kali und einen beträchtlichen Teil des Stickstoffs der Rübe enthält, ist die Verarbeitung der Abfalllaugen auf Kalisalze oder ihre Verwertung für die Landwirtschaft zu erstreben.

Die heute noch in Frage kommenden Melasseentzuckerungs-Methoden sind 1. die Osmose, 2. die Elution, 3. die Ausscheidung und 4. das Strontianverfahren. Die Osmose beruht auf einem physikalischen Vorgang; die Elution und die Ausscheidung fällen den Zucker als Tricalciumsaccharat, das Strontianverfahren als Bistrontiumsaccharant aus. Das älteste, von Scheibler um 1870 ins Leben gerufene Elutionsverfahren wird nicht mehr neu eingerichtet. Die anderen Verfahren: Substitution und Fällung haben überhaupt keine Bedeutung gehabt.

In Deutschland wurden entzuckert in Rübenzuckerfabriken:

	1882/83	1891/92	
	Fabriken	Fabriken	Melasse
mit Osmose	124	48	510 000 DCtr.
„ Elution	50	28	548 000 „
„ Fällung	6		
„ Substitution . .	8	3	22 000 „
„ Ausscheidung . .	2	20	361 000 „
„ Strontian . . .	4	1	15 000 „
		Sa.	1 456 000 DCtr.

Aufserdem wurden 1891/92 in besonderen Fabriken nach dem Strontianverfahren 1 144 000 DCtr. Melasse, zusammen 2,6 Mill. DCtr. entzuckert, die übrige auf Spiritus verarbeitet.

Österreich-Ungarn und Frankreich entzuckern fast ausschliefslich mittels Osmose, letzteres 1887/88 in 223, 1888/89 nur noch in 39 Fabriken; beide Länder verarbeiten die meiste Melasse auf Spiritus (s. d.).

1. Die Osmose, von Dubrunfaut 1863 erfunden, besteht in einer Dialyse (Diffusion) der Melasse gegen Wasser durch Pergamentpapier, durch welches aus der Melasse zuerst die unorganischen Salze, dann die organischen Salze, dann Salze und Zucker, zuletzt fast nur Zucker diffundieren, während die colloidalen Nichtzuckerstoffe gröfstenteils zurückbleiben. Man beseitigt nur die am leichtesten diffusiblen Salze, 60—70 % der Chloralkalien, worauf aus der zurückbleibenden, um 6—10° Reinheitsquotient reineren Melasse, nach dem Einkochen im Vakuum, wieder ein Teil Zucker krystallisiert, und wiederholt mit der abgeschleuderten zuckerärmeren Melasse das Osmosieren ein 2., event. ein 3. Mal. Man erhält so z. B. aus 100 Melasse 17,5 kg Osmosezucker durch die 1., 8,5 kg durch die 2., 4 kg durch die 3. Osmose, zusammen 30 % von 92—93 Polar., neben 25 kg Restmelasse. In der Regel wird die Entzuckerung nicht so weit getrieben und die Restmelasse an Melassebrennereien verkauft. Das mit 3—5 % Salzen beladene Osmosewasser

läfst man wegen seiner grofsen Verdünnung fortlaufen, benutzt es höchstens zur Berieselung von Wiesen. In Frankreich gewinnen einzelne Fabriken aus den dort sehr salpeterreichen Osmosewässern durch Eindampfen Salpeter und andere Kalisalze.

Der Osmoseapparat, Fig. 140, besteht aus einer grofsen Zahl von viereckigen Holzrahmen mit Querleisten, sonst leer, welche, durch Pergamentpapier (und ausgespannte Bindfäden, zum Halten des Papiers) von einander getrennt, nach Art der Filterpressen zusammengesetzt werden und eine Anzahl von Kammern bilden (Fig. 140, Schnitt a-b). Die Melasserahmen 2, 4, 6 etc. werden mit Melasse, die mit ungeraden Zahlen bezeichneten Kammern mit Wasser beschickt, beide warm. Die Melasse tritt an der Stirnplatte des zu-

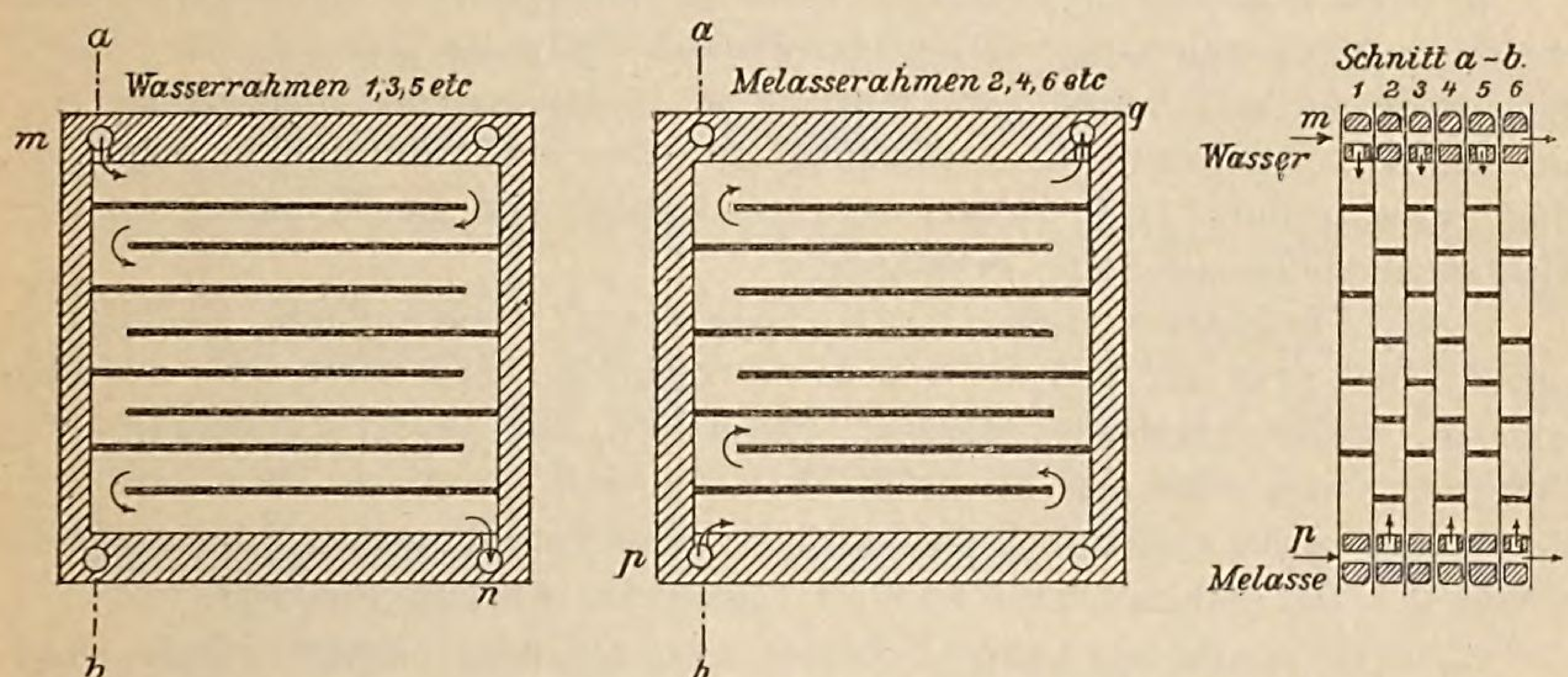


Fig. 140.

sammengesetzten Apparates durch den unteren allen Rahmen gemeinsamen Kanal p ein und gelangt von da in die sämtlichen Melasserahmen, fliefst im Schlangenweg um die Holzleisten herum und verläfst den Rahmen in der entgegengesetzten Ecke durch den Kanal q; das Wasser tritt durch den Kanal m oben in die Wasserrahmen und verläfst diese durch n. Während so die beiden Flüssigkeiten durch Pergamentpapier getrennt in entgegengesetzter Richtung an einander vorbeifliefsen, gehen die meisten Salze aus der Melasse in das Wasser über.

Da nach einiger Zeit die Melassekammern sich mit schleimigen Stoffen füllen, namentlich an der Eintrittsstelle der Melasse, so kann der „Osmose-Wendeapparat" um 180° gedreht, und der Strom der Flüssigkeiten in umgekehrter Richtung, auch das Wasser durch die Melassekammern geleitet werden, und umgekehrt. Der Strom der Flüssigkeiten ist so zu leiten, dafs das Osmosewasser nicht mehr als 1% Zucker enthält; man läfst etwa 1 Vol. Melasse auf 5 Vol. Wasser durchfliefsen. Wenn der Betrieb geregelt ist, bedarf er, aufser öfterer Reinigung und Umstellung des Apparates, fast gar keiner Beaufsichtigung. Gutes Pergamentpapier ist jetzt billig zu haben.

2. Die Elution von Scheibler wird nach Seyfferths Modifikation wie folgt ausgeführt: 4 Teile Melasse von 80—85 Bx. werden auf einem Kollergang mit 1 Teil feinstem ungelöschtem Kalkpulver innig gemischt; da hier

noch kein Löschen des Kalks eintreten soll, wird die Bodenplatte von unten gekühlt. Das zähe Gemisch wird rasch in kleine eiserne Kästen gebracht, worin es sich alsbald lebhaft auf über 100° erhitzt; der Kalk löscht sich unter starker Ausdehnung und verbindet sich mit dem Zucker zu Tricalciumsaccharat, das Wasser verdampft und eine bimsteinartige, poröse, steinharte Masse bleibt zurück. Dieselbe wird durch Brechwerke zu haselnufsgrofsen Stücken zerkleinert und systematisch mit 35 proz. Spiritus ausgelaugt, in eisernen Apparaten, welche den Diffusionsbatterieen ähnlich sind. Die Nichtzuckerstoffe werden gelöst, Zuckerkalk bleibt ungelöst zurück. Der auslaugende Alkohol mufs 35 prozentig sein; stärkerer löst die Nichtzuckerstoffe zu schlecht, verdünnterer zersetzt den Zuckerkalk und löst Zucker mit auf.

Der Zuckerkalk wird gedämpft, wobei der anhängende Alkohol abdestilliert und wiedergewonnen wird; die Zuckerkalkmilch, teilweise Monocalciumsaccharat und freien Ätzkalk enthaltend, geht in die Scheidung der Rohzuckerfabrik; die Elution wird stets in Verbindung mit der Rohzuckerarbeit ausgeführt. Man gewinnt nur 30—35 Zucker aus 100 Melasse und die Trennung von den Nichtzuckerstoffen ist keine vollständige.

Die Waschflüssigkeiten, Elutionslaugen, werden durch Destillation vom Alkohol getrennt, und können, da sie ziemlich konzentriert sind, mit Vorteil als Dünger verwendet werden. Eindampfen zur Trockne vermindert den Düngwert, weil dabei viel Stickstoff als Ammoniak entweicht. Wo die Lauge als Dünger nicht verkäuflich ist, wird sie eingedampft und zu Schlempekohle calciniert. Der Alkohol wird ziemlich vollständig wiedergewonnen.

3. Die **Ausscheidung.** Reines Tricalciumsaccharat durch Auswaschen mit Wasser, ohne Alkohol, von den Nichtzuckerstoffen zu trennen, ist nicht möglich, weil Wasser, namentlich kaltes, das Saccharat zersetzt und Zucker löst. Steffen ist das Problem gleichwohl gelungen, dadurch dafs er den Zucker der Melasse mit etwa 8 Mol. Kalk ausfällt; die grofse Menge des dem Saccharat beigemengten Kalkhydrats schützt jenes vor der Zersetzung beim Auswaschen. Nach Steffen wird Melasse mit Wasser auf 7 % Zuckergehalt verdünnt, und feinstes Ätzkalkpulver, ungelöscht, 130 Teile auf 100 Zucker, in kleinen Portionen eingerührt. Dazu dienen besondere „Kühlmaischer“, Mischkessel mit sehr wirksamer Rühr- und Kühlvorrichtung, mit senkrechten Kühlröhren, ähnlich den Heizröhren der Verdampfapparate; die Temperatur darf nicht über 15° C. steigen. Zunächst löst sich das Calciumoxyd auf, dann scheidet sich allmählich der Zucker als Tricalciumsaccharat ab, um so vollständiger, je feiner der Kalk und je niedriger die Temperatur ist. Das Saccharat, mit überschüssigem Ätzkalk gemischt, wird in Filterpressen geprefst und gewaschen und geht in die Scheidung der Rohzuckerfabrik. Man erhält über 90 % Zucker der Melasse von grofser Reinheit, von 95—96 Quot. — Will eine Rübenzuckerfabrik aufser der eigenen noch gekaufte Melasse entzuckern, so erhält sie in diesem kalkreichen Zuckerkalk mehr Kalk als sie zur Scheidung gebraucht. In diesem Falle kann der Zuckerkalk

durch Behandeln mit Wasser von 60° in lösliches Monocalciumsaccharat und Kalkhydrat zerlegt werden; ersteres geht in die Rohzuckerfabrik, letzteres dient wieder zur Entzuckerung.

Nachteile des Ausscheidungsverfahrens sind grofser Kühlwasserverbrauch und grofse Verdünnung der Endlaugen, welche man verloren giebt.

4. **Strontianverfahren.** Das Strontianverfahren wird, unabhängig von der Rohzuckerarbeit, in besonderen Fabriken ausgeführt, welche aus der Melasse Konsumzucker herstellen (Dessau, Hildesheim, Waghäusel, Rositz u. a.). Es ist das vollkommenste Melasseentzuckerungsverfahren, der Zucker wird fast vollständig und frei von Nichtzuckerstoffen gewonnen, jedoch reich an Raffinose; auch gewinnt man die Nichtzuckerstoffe in ziemlich konzentrierter Lösung, so dafs das Eindampfen zu Schlempekohle sehr lohnend ist. Die hohen Anlagekosten erfordern grofse Betriebe.

Man fällt den Zucker der Melasse mit Strontianhydrat als Bistrontiumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11}, 2SrO$, welches in heifsem Wasser sehr schwer löslich, und fast ganz unlöslich in heifser starker Strontianlösung ist. Die nur wenig verdünnte Melasse wird mit etwa 3 Mol. Strontianhydrat ($Sr(OH)_2 + 8H_2O$) versetzt und gekocht; es fällt reines, in Strontianösung suspendiertes Bisaccharat aus, welches abgesaugt und mit heifser Strontianlösung ausgewaschen wird.

1 Zum Absaugen und Waschen dienen Nutschen, Fig. 141, Kästen von halbkreisförmigem Vertikalschnitt, oben bei a mit starkem durchlochten Eisenblech und Messingdrahtnetz bedeckt; darüber wird ein starkes Filtertuch ausgespannt und mittels des Randes b festgeklemmt. Im Raume unter dem Filtertuch zieht sich ein durchlochtes Rohr hin, welches durch Hahn c mit

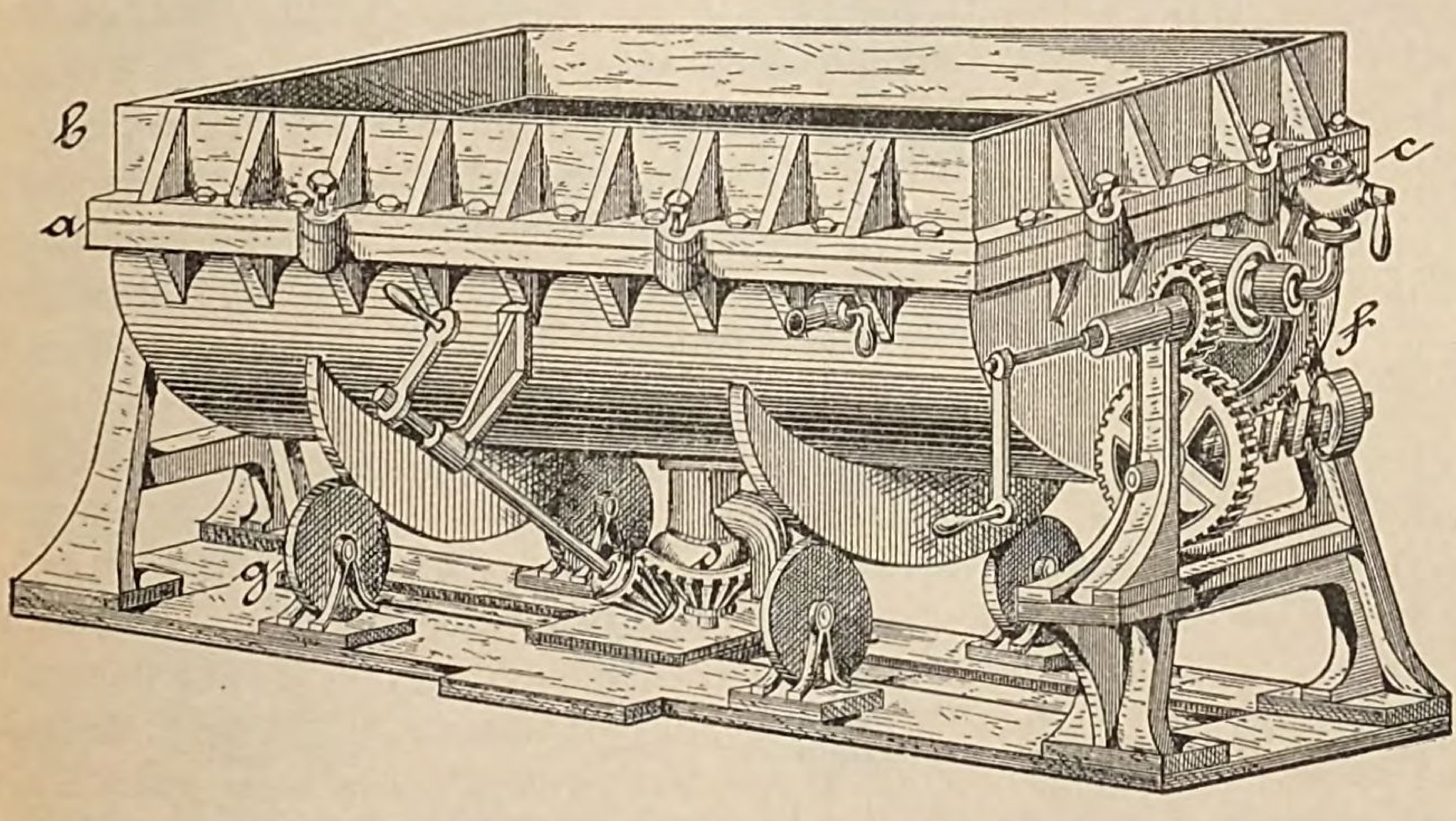
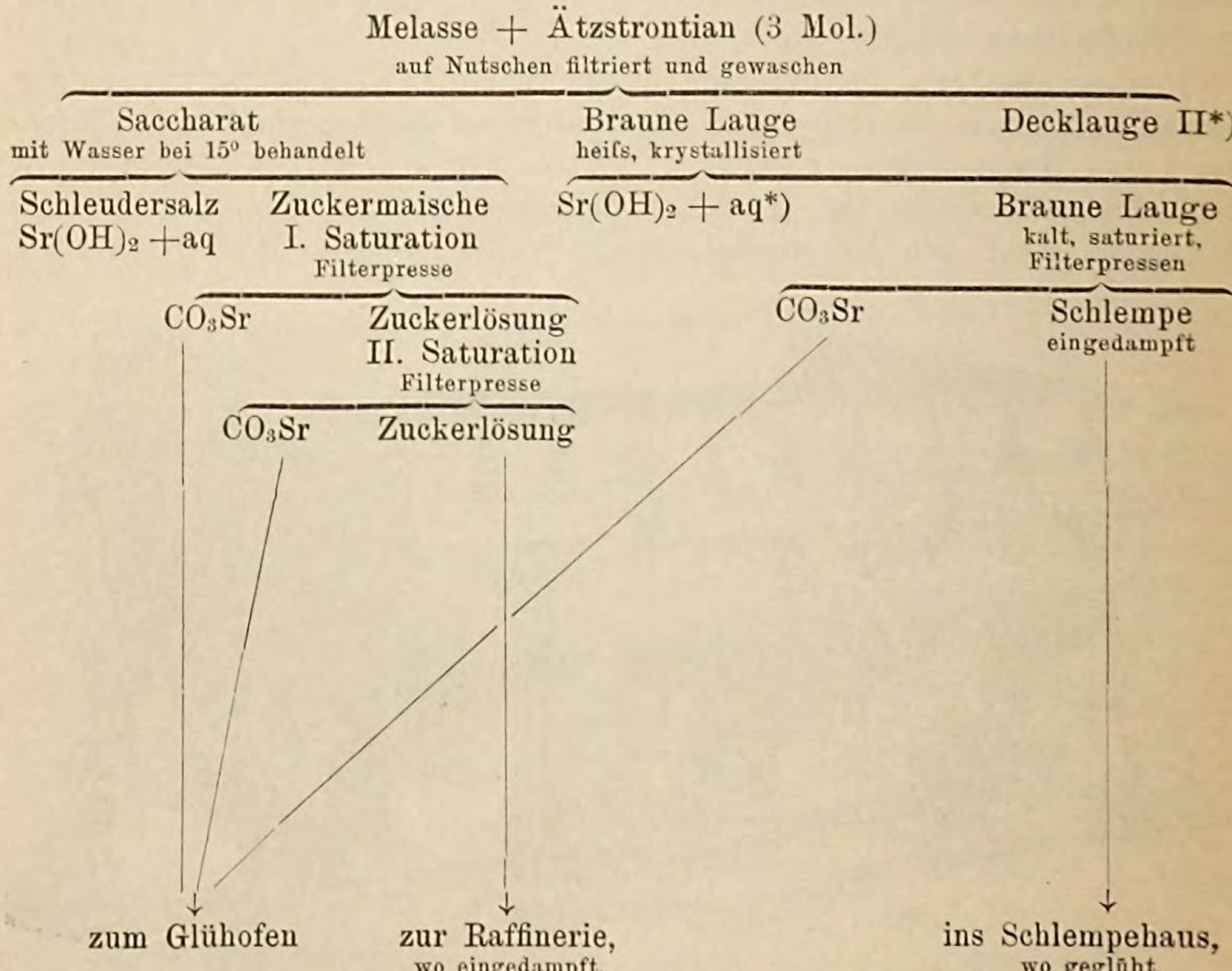


Fig. 141.

einer Luftpumpe verbunden ist. Der Niederschlag mit Flüssigkeit wird auf das Tuch gebracht und die Lauge nach unten abgesaugt, ebenso die Decklaugen; die verschiedenen Laugen können bei d durch Drehen des Ausflufsrohres gesondert aufgefangen werden. Die Nutsche wird zuletzt zum Abheben des Niederschlages mittels der Zahnräder bei f gekippt, wobei sie auf den Rollen g läuft.

Bistrontiumsaccharat zerfällt mit kaltem Wasser bei + 15° in gelösten Zucker und in Strontianhydrat, welches etwa zur Hälfte auskrystallisiert, zur Hälfte in der Zuckerlösung gelöst bleibt. Man bringt das Bisaccharat, mit wenig Wasser übergossen, in eiserne Kästen und führt diese auf Wagen in Kühlkanäle, in welchen künstlich gekühlte Luft den Wagen entgegenströmt und sie auf 15° abkühlt. Die Luft wird in besonderen Kühlräumen durch Einspritzen von Wasser abgekühlt und durch Ventilatoren durch die Kühlkanäle geblasen. Nach 36 Stunden ist die Zersetzung vollendet. Die Strontiankrystalle werden abgeschleudert und die Lösung mit Kohlensäure saturiert; das zuckerhaltige Filtrat wird wie gewöhnlich im Verdampfapparat etc. zur Krystallisation eingedampft. Aus den ersten heifsen Laugen der Nutschen wird durch Abkühlen zunächst krystallisiertes Strontianhydrat gewonnen und der Rest des Strontians mit Kohlensäure gefällt. Die Tabelle giebt das Verfahren übersichtlich.



*) Geht zurück zu neuer Melasse.

Eine Schwierigkeit besteht in der Einhaltung der niedrigen Temperatur und richtigen Zeitdauer beim Zersetzen des Bisaccharats. Läfst man zu lange in der Kälte stehen, so scheidet sich nicht blofs Ätzstrontian, sondern daneben auch schwerlösliches Monostrontiumsaccharat in blumenkohlartigen Massen aus; für gewöhnlich zu langsam krystallisierend, kann die Ausscheidung des Monosaccharats durch Einrühren von Monosaccharat-Krystallen beschleunigt werden, so dafs Scheibler ein anderes Verfahren der Strontianentzuckerung, auf der Ausscheidung des Monosaccharats beruhend, ausgearbeitet hat, welches aber bislang keinen Eingang in die Praxis gefunden hat.

Ätzstrontian wird in den Fabriken selbst gewonnen durch Glühen von Strontianit oder von gefälltem kohlensauren Strontian, letzterer zu Ziegel geformt, in Mendheimschen Gaskammeröfen (S. 237); die Kohlensäure des Strontiumkarbonats ist viel schwerer auszutreiben als diejenige des Kalkkarbonats. Statt des in Westfalen bei Drensteinfurth in gröfseren Lagern gefundenen Strontianits stellt man reines Karbonat auf nassem Wege aus Strontiansulfat her, dem in Sizilien in Massen vorhandenen Coelestin. — Das Strontiumoxyd wird mit Wasser gelöscht und die klar abgezogene etwa 30—33 prozentige heifse Lauge in eisernen Schalen zum Krystallisieren gebracht. Bei kaltem Wetter krystallisiert Strontianhydrat bis auf 1—2% heraus. Der von Wasser nicht gelöste Rückstand wird nochmals gebrannt und ausgelaugt. Man verliert auf 100 Melasse 6% Strontianit.

Die zucker- und strontianfreien Endlaugen, „Schlempe" genannt, werden eingedampft und in Flammöfen verbrannt. Die zurückbleibende Schlempekohle wird auf Pottasche verarbeitet (S. 122 und unter Melassespiritus).

Zucker aus Zuckerrohr. Kolonialzucker.

Das Zuckerrohr, *Saccharum officinarum*, zu den Gräsern gehörend, von 2—6 m Höhe und 4—6 cm Dicke, stammt aus Indien und China, und wird hauptsächlich in West- und Ostindien, in Brasilien, China etc. gebaut. Südeuropa: Sizilien, Spanien, Creta etc., besafs unter den Arabern blühende Zuckerrohrplantagen, welche, bis auf einen Rest in Spanien, wieder verschwunden sind. Paasche schätzt die Produktion an Zucker aus Rohr für den Welthandel 1889 auf folgende Mengen:

Cuba	530 000 t	Java	316 000 t
Übrige westindische Inseln	329 000 „	Philippinen	219 000 „
Vereinigte Staaten	154 000 „	Brit. Ostindien	59 000 „
(1890/91 . . 240 000 t)		China	60 000 „
Brasilien	152 000 „	Mauritius und Réunion	164 000 „
Brit. Guyana	108 000 „	Ägypten	33 000 „
Übriges Südamerika	110 000 „	Australien	81 000 „
		Sandwich-Inseln	125 000 „

Zusammen etwa 2,5 Mill. t; doch sind in diesen Zahlen die sehr be-

deutenden, an Ort und Stelle verzehrten Zuckermengen nicht enthalten, welche für brit. Ostindien mindestens 2 Mill. t betragen mögen (s. S. 348). Diese Mengen haben seit 10 Jahren nicht erheblich zugenommen, doch findet im Augenblick z. B. auf Cuba und in den Vereinigten Staaten eine Steigerung der Produktion statt. In letzteren gedeiht das Rohr nur in Luisiana; in Kalifornien wird jetzt die Rübe gebaut. England und die Vereinigten Staaten sind die Hauptabnehmer dieses Zuckers aus Rohr.

Das Zuckerrohr enthält 90% Saft mit 10—18% Zucker; der Saft ist an Zuckergehalt und Reinheit der besseren Rübe nicht mehr überlegen; dazu enthält das Rohr etwas Invertzucker. Die Fabrikation ist an sich leichter als aus Rübe, aber mit Berücksichtigung der örtlichen Verhältnisse, der geringen industriellen Hilfsmittel, der schlechten Transportverhältnisse und des grofsen Mangels an Brennstoffen schwieriger, so dafs die europäische Rübenzuckerindustrie die Konkurrenz des Rohres einstweilen nicht zu fürchten braucht, umsoweniger als die Rübe fortwährend noch veredelt wird; eine Veredelung wird aber vermutlich auch beim Zuckerrohr möglich sein. In neuerer Zeit hat man sogar in Chile, Argentinien, Kalifornien und Japan mit Erfolg Rüben angebaut und Rübenzuckerfabriken angelegt, in denen die europäischen Einrichtungen unmittelbar aufgenommen werden.

Sehr viele Fabrikanten z. B. in Westindien, darunter die primitivsten „Rohrmühlen“, arbeiten ohne Dampfkraft noch nach dem alten, ganz unrationellen Verfahren, durch welches nur 20—40% des Gesamtzuckers des Rohres gewonnen werden. Das geschnittene Rohr mufs sogleich verarbeitet werden, weil der Saft bei der hohen Temperatur rasch invertiert wird und in Gärung übergeht; verletzte Teile des Rohres, welche die Zersetzung befördern, werden beim Schneiden entfernt. Das Rohr wird zwischen hölzernen, steinernen oder gufseisernen Walzen ausgeprefst; letztere sind hohl und können mit Dampf geheizt werden, zur Beförderung des Auspressens. $^1/_3$ des Gesamtzuckers bleibt im Rückstande, der „Bagasse“, welche als einziger Brennstoff zum Eindampfen dient.

Der Saft wird in flachen, offenen, eisernen „Scheidepfannen“ mit wenig Kalk, 0,2—0,5% vom Saft, versetzt und aufgekocht; er erhält dadurch kaum eine alkalische Reaktion. Mehr Kalk giebt zwar anfangs Alkalität, dieselbe verschwindet aber beim Kochen wieder, infolge von Säurebildung aus zersetztem Invertzucker, unter starker Färbung der Säfte. Den sich an der Oberfläche sammelnden schaumigen Niederschlag schöpft man während des Kochens ab. Nach dem Eindampfen auf etwa 25° Bé unterbricht man das Kochen, läfst absitzen und zieht den klaren Saft entweder in andere ähnliche, kleinere Pfannen ab, wo er bis zum Fadenziehen eingekocht wird, oder in besseren Fabriken in einen Vakuumapparat, worin man auf Korn einkocht. Die Trennung des Sirups von den Krystallen geschieht durch Abtropfenlassen oder in der Regel in Centrifugen.

Nur ein kleiner Bruchteil des gesamten Zuckerrohres wird in gröfseren,

gut eingerichteten Fabriken verarbeitet, welche zum Teil mit Diffusion, Saturation und Knochenkohlenfiltration, auch mit Filterpressen, guten Centrifugen und Verdampfapparaten ausgerüstet sind, so namentlich auf Cuba, wo die Rohrmühlen fast ganz verschwunden sind, z. T. auch auf Java, brit. Guyana, in Brasilien etc. Die Diffusion kämpft mit dem raschen Stumpfwerden der Messer, namentlich aber mit der Verschlechterung der Bagasse als Brennstoff durch die Wasseraufnahme und die vollständige Entzuckerung; auch ist der Diffusionssaft dünner als der Prefssaft. Man gewinnt auch hier nur 60% des Gesamtzuckers als Rohzucker.

Die Kolonialzucker kommen von den reinsten, fast 100% polarisierenden farblosen, bis zu den dunkelsten melassereichsten Sorten in den Handel. Vorzüglich sind Demarara-Zucker aus brit. Guyana, sowie die gut gereinigten Centrifugalzucker der grofsen Fabriken auf Cuba; auch die aus Java und Natal. Die in offenen Pfannen eingekochten karamelreichen Sorten heifsen Muscovade, auch Kassonade. Die nicht vom Sirup getrennte Füllmasse kommt als „Molasse“ (Melado) in den Handel. Die Kolonialzucker enthalten oft mehrere Prozente Invertzucker, der sich beim Aufbewahren, infolge zunehmender Säurebildung, vermehrt; ihr aromatischer Geruch und Geschmack rührt vom Karamel und von Ätherarten her, welche aus Säuren und aus kleinen Mengen durch Gärung gebildeten Alkohols entstanden sind.

Kolonialzucker wird zum Teil als solcher konsumiert, meist jedoch raffiniert, ausgedehnt in England, häufig mit Rüben-Rohzucker zusammen, nach denselben Methoden, wie dieser. Man sucht dabei den Invertzucker nicht zu zerstören, durch Vermeidung eines Überschusses von Kalk, sondern in der Melasse zu erhalten.

Die Zuckerrohr-Melasse ist wesentlich anders zusammengesetzt, als Rübenmelasse; sie enthält neben 50% Saccharose viel Invertzucker, Karamel, Ätherarten und nicht viel Salze, weshalb sie in gröfsten Mengen, als „Sirup“, unmittelbar genossen, auch für Konditoreiwaren viel verwendet wird. In Gärung versetzt und destilliert liefert sie den echten Rum.

Die als wichtiges Nebenprodukt erhaltene Bagasse dient als Heizstoff, und die kalireiche Asche zum Düngen der Zuckerplantagen.

Zucker aus Sorghum, Palmen und Ahornen.

Die Zuckerhirse, *Sorghum saccharatum,* Amber cane, ebenfalls zu den Gräsern gehörend, wurde in gröfserem Umfange versuchsweise in den Vereinigten Staaten angebaut. Bei der Verarbeitung des zuckerreichen Sorghum-Saftes ist man aber auf grofse Schwierigkeiten gestofsen, weil derselbe viel Nichtzuckerstoffe und sehr viel Invertzucker enthält, so dafs man nur wenig krystallisierbaren Zucker gewinnt; eine

Füllmasse bestand z. B. aus 53,5 % Saccharose, 13,6 Invertzucker, 5,1 organischem Nichtzucker, 4,7 Asche und 23,1 Wasser. Einstweilen sind die Versuche gescheitert, trotz der bedeutenden Unterstützung durch die Regierung.

Aus dem Saft der Dattelpalme werden in Ostindien schätzungsweise 140000 t Zucker gewonnen. Diese und andere Zuckerpalmen werden z. B. in Bengalen in grofsen Pflanzungen gebaut und geben 25—30 Jahre hindurch ohne grofse Kulturkosten aus einer Palme jährlich etwa 37 kg Rohzucker.

Zuckerahorne werden in Nordamerika gepflanzt, wo man gegen 20000 t Zucker daraus herstellen soll. Im Frühjahre wird einem Baume, welcher 100 Jahre alt werden kann, Saft mit etwa 2 kg Zucker entzogen.

Stärke.

Litt.: Otto-Birnbaum, Fabrikation der Stärke, des Stärkezuckers etc. 1886. — L. von Wágner, Stärkefabrikation 1886.

Die Stärke (Stärkemehl, Amylon, Arrow-root), findet sich reichlich in den Samen, Früchten, Wurzelknollen und Wurzelstöcken vieler Pflanzen, in Form von rundlichen Körnern. Sie wird gewonnen aus den Getreidekörnern: Weizen (seltener Roggen, Hafer), Reis und Mais; aus den Wurzelknollen der Kartoffel, Batate, Canna; aus den Wurzelstöcken von Maranta, Manihot, Curcuma; aus dem Mark der Sagopalme, aus der Frucht der Banane und Roſskastanie. Aus anderen Getreidekörnern etc. wird die Stärke in der Regel nicht abgeschieden. In gröſster Menge dient sie, nicht isoliert, als Nahrungsmittel, oder in der Gerste zur Bier-, in der Kartoffel und im Roggen zur Spiritusfabrikation. Fig. 142 zeigt einen Schnitt durch die Kartoffel mit der Epidermis und den in den Zellen eingelagerten Stärkekörnern.

Die Gewinnung der Stärke ist eine ziemlich einfache, nur mechanische Operation, wenn, wie bei der Kartoffel, die Zellen durch Zerreiben zu öffnen, die Stärkekörner aus den Zellen herauszuwaschen und nur von den Zelltrümmern und von dem flüssigen Zellinhalt zu trennen sind; sie ist aber umständlich und oft schwierig, wenn, wie beim Weizen, und noch mehr beim Mais und Reis, mit den Stärkekörnern Stickstoffsubstanzen, Proteïne, Kleber, innig verwachsen sind, welche durch Wasser in klebrige, die Stärkekörner umhüllende Massen verwandelt werden. Man nimmt dann in der Regel chemische Mittel, Alkalien, Säuren oder Gärungsvorgänge zu Hilfe, welche den Kleber lösen.

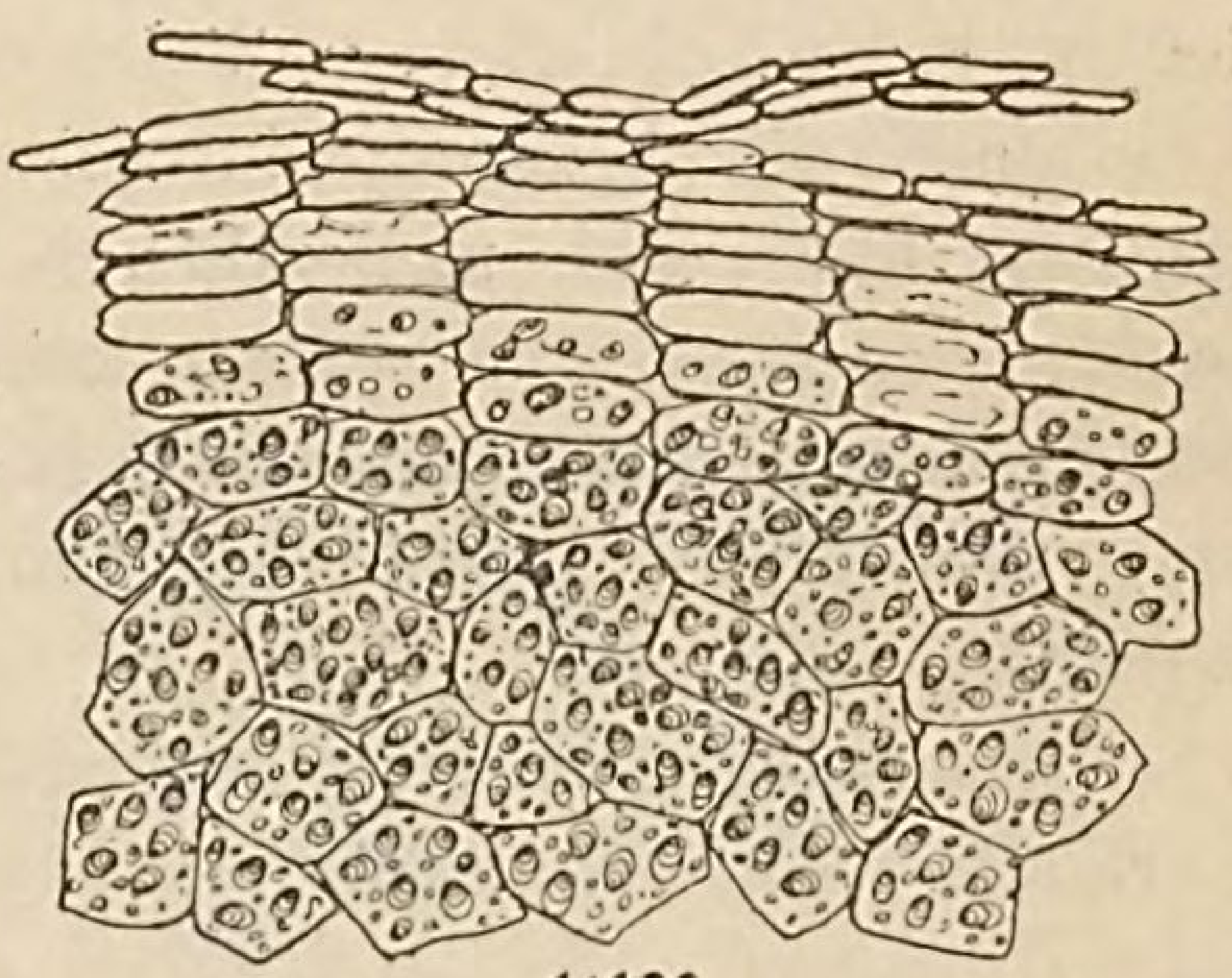


Fig. 142.

Die früher mit der Landwirtschaft eng verbundene Stärkemehlindustrie hat sich zum Teil als selbständige Groſsindustrie von jener losgelöst; sie ist in die Städte gewandert, wo aber die Abfälle nur unvollkommen verwertet werden können.

In Deutschland ist der billigste Rohstoff für die Stärke die Kartoffel; diese diente früher neben Weizen ausschliefslich zur Stärkefabrikation. In neuerer Zeit wird auch sehr viel ausländischer Reis verarbeitet, der, obwohl teurer und schwerer zu verarbeiten, eine wegen der Kleinheit des Kornes sehr geschätzte Stärke liefert. Rufsland verarbeitet vorwiegend Weizen; die Donauländer und Nord-Amerika Mais, neben Weizen; England, Italien, Belgien und Frankreich vorzugsweise Reis. Aus den Tropen kommt Stärke als Arrow-root und als Sago in den Handel.

Deutschland hat etwa 700, darunter viele sehr kleine Stärkefabriken, 200 in der Provinz Brandenburg; eine der gröfsten Stärkefabriken der Erde, die von Hoffmann & Co. in Salzuflen und Münden, verarbeitet mit einem Aktien-Kapital von $7^1/_2$ Mill. Mk. nur Reis, täglich 65 t. Deutschland führte 1891 26000 t Stärke aus, wovon über die Hälfte Kartoffelstärke, die Einfuhr ist unbedeutend.

Eigenschaften der Stärkekörner. Die Stärke besteht aus einem Haufwerk mikroskopisch kleiner Körnchen von organisierter Struktur, welche aus übereinander gelagerten Schichten gebildet sind. Die Schichtung ist häufig erst nach Befeuchten mit verdünnten Säuren, namentlich Chromsäure, zu erkennen. Jedes Körnchen ist umgeben von einer zarten Hülle, die identisch zu sein scheint mit gewöhnlicher Cellulose. Der Inhalt besteht wesentlich aus Granulose, der eigentlichen Stärkesubstanz, vermischt mit kleinen Mengen eines, sich der Cellulose nähernden Stoffes, der Stärkecellulose, welche durch Jod gelb gefärbt wird, während Granulose die bekannte intensiv blaue Jodstärke giebt. Die Stärkecellulose findet sich namentlich in den äufseren älteren Teilen der einzelnen Schichten, und scheint kein einheitlicher Stoff zu sein, vielmehr findet wahrscheinlich mit dem fortschreitenden Wachstum des Stärkekorns eine allmähliche Umbildung von Granulose in gewöhnliche Pflanzencellulose statt.

Die Stärkekörner unterscheiden sich in Form und Bau nach ihrer Herkunft. Die Kartoffelstärke, Fig. 143 (nach Schwackhöfer), bildet die gröfsten Körner von 0,06—0,1 mm Durchmesser, meist eiförmig, sehr deutlich geschichtet, mit exzentrischem Kern, unter dem Mikroskop von muschelartigem Ansehen, selten in Zwillingen. Die Körner unreifer Kartoffeln sind beträchtlich kleiner. — Weizen-

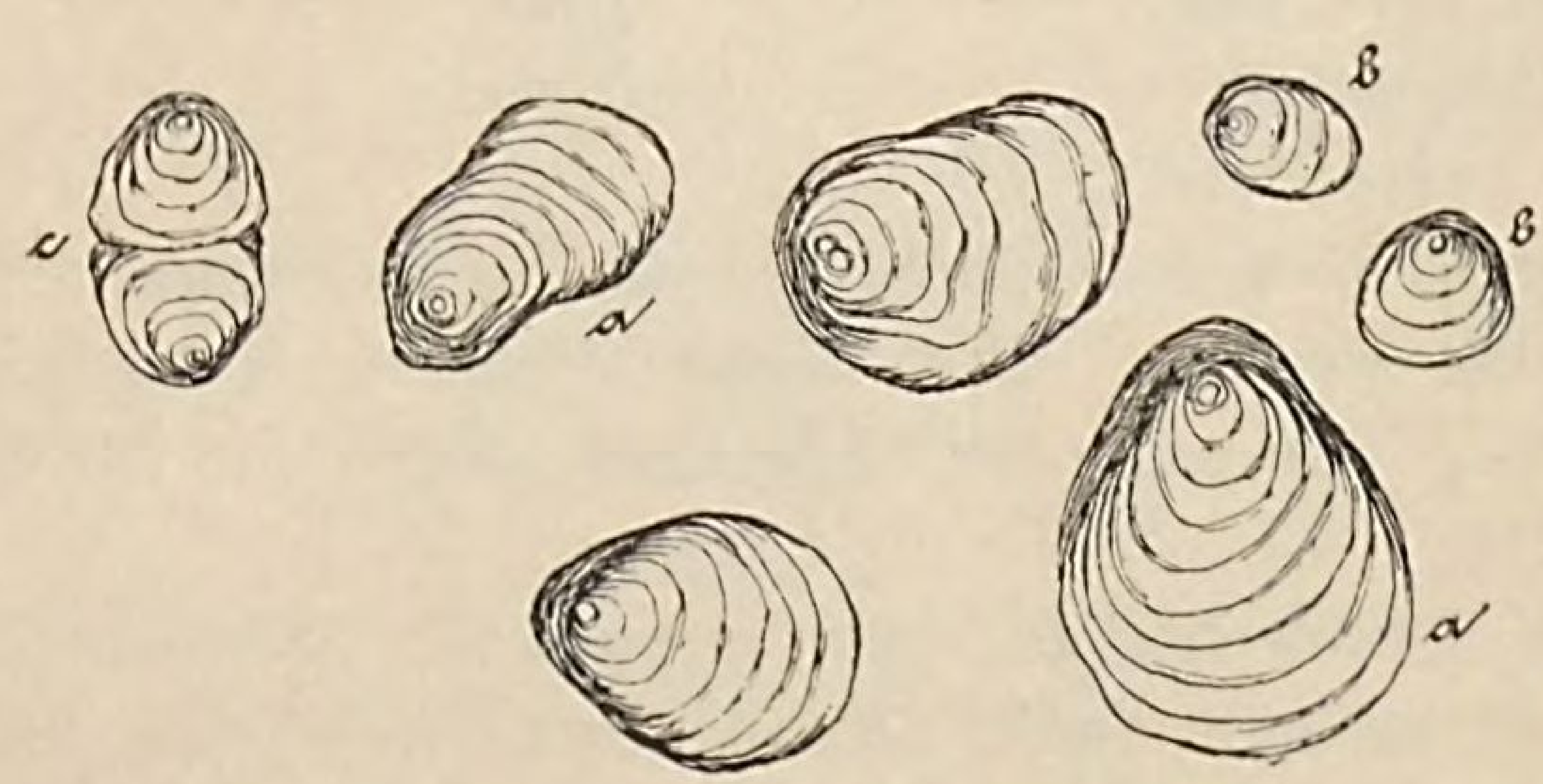


Fig. 143.

stärke. Fig. 144. Die Körner sind kleiner, meist von 20—30 mkm (1 Mikromillimeter = 0,001 mm) Durchmesser, kreisrund und linsenförmig abgeplattet, Kern in der Mitte, Schichtung weniger deutlich. Daneben noch kleine kugelige Körner von 2—8 mkm; die Mittelgröfsen sind seltener. — Ähnlich der Weizenstärke sind Roggen- und Gerstenstärke; letztere enthält namentlich sehr viel Körner von der kleinen Sorte, von 5 mkm. — Maisstärke. Fig. 145. Die Körner sind zum Teil polyedrisch geformt, vom dichten Zusammenlagern in dem hornigen Teil des Mais, andere rund; von 15—20 mkm, auch kleiner, frisch mit deutlichem runden Kern, getrocknet mit sternförmigem Hohlraum. — Reisstärke. Fig. 146. Körner sehr klein und gleichartig, scharfkantig, fast krystallartig, mit



Fig. 144.

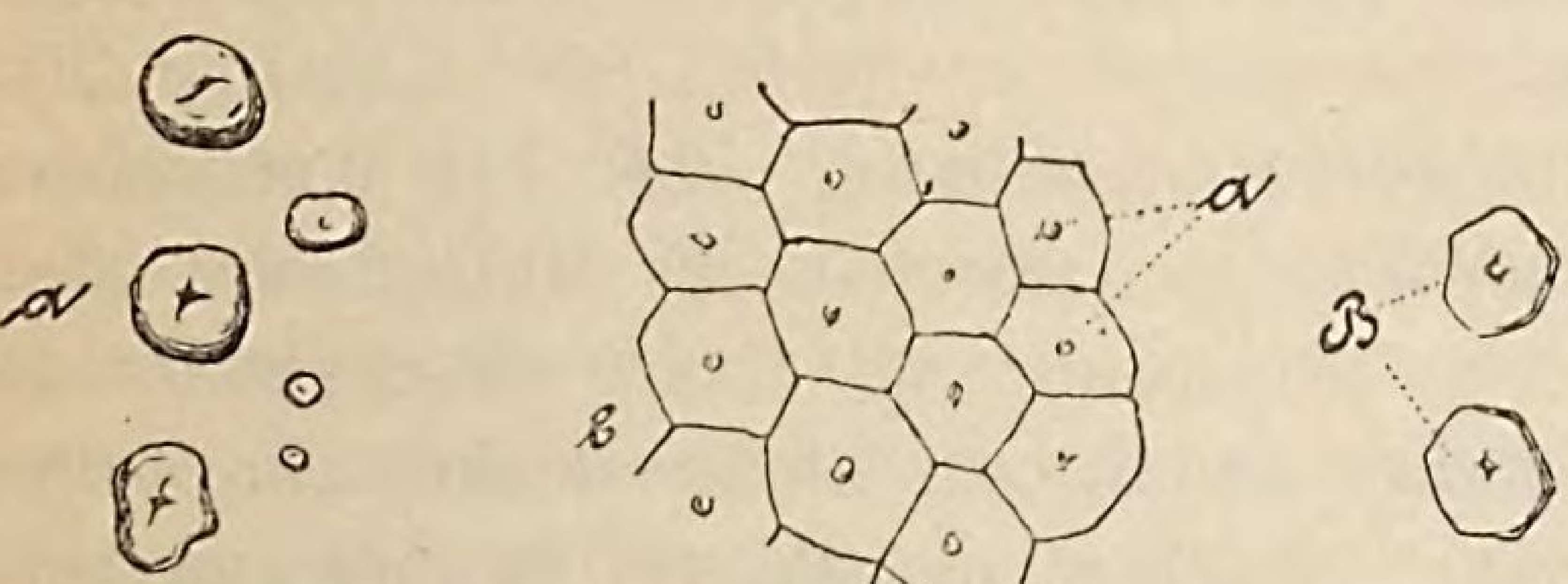


Fig. 145.

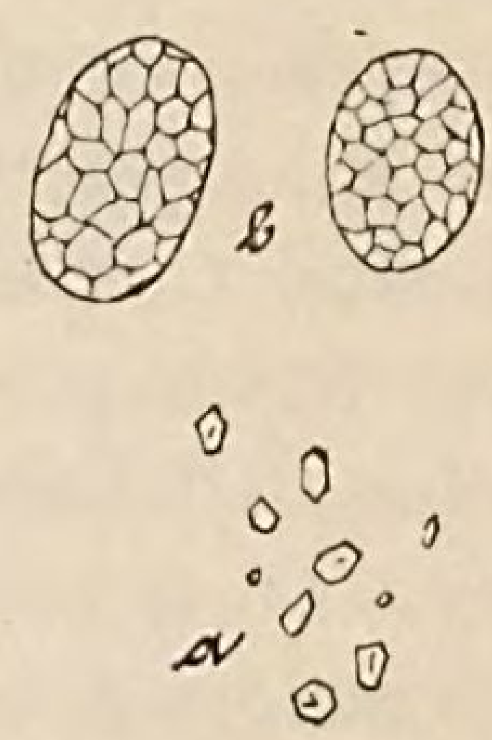


Fig. 146.

Spalt in der Mitte, zuweilen noch zu gröfseren eiförmigen Konglomeraten vereinigt, wie sie sich in der Reiszelle finden, meist aber durch die Verarbeitung in Einzelkörner getrennt. Durchmesser 3 bis 7 mkm. — Sehr ähnlich der Reisstärke ist die Haferstärke, Durchmesser 5—7 mkm, scharfkantig, auch rund und spindelförmig, ohne Spalt, oft grofse kugelige Konglomerate bildend. — Die kleinsten Stärkekörner enthält der Buchweizen, Durchmesser bis 1,5 mkm herab, ohne Spalt, längliche und runde Konglomerate bildend.

Chemische Zersetzungen. Die unverletzten Stärkekörner werden, durch ihre Celluloseschicht geschützt, von kaltem Wasser nicht angegriffen, wohl aber die durch Zerreiben zertrümmerten Körner, deren blofsgelegte Granulose mit Wasser aufquillt und allmählich in Lösung geht. Die Lösung dreht stark rechts und wird durch Jod intensiv gebläut; Alkohol fällt Granulose als weifses amorphes Pulver aus. Erhitzt man Stärkekörner mit Wasser, so quellen sie bald auf, dann platzt die Hülle, Granulose löst sich und die Hüllen werden verkleistert unter vollständiger Zerstörung der Struktur. Die grofsen Körner quellen leichter

auf, als kleine; die Verkleisterungstemperatur liegt für Kartoffelstärke bei 65°, bei Weizenstärke bei 70—80°, bei Mais- und Reisstärke bei 70—75°. Die Kleister besitzen verschiedene Steifungsvermögen; Kartoffelstärkekleister steift weniger als der von Weizen; durch langsames Trocknen scheint die Klebrigkeit vergröfsert zu werden. Erhitzt man dicken Stärkekleister auf 130° und höher (unter Druck), so bildet er eine dünnflüssige Lösung, aus welcher sich beim Erkalten Stärkemehl körnig abscheidet.

Bei anhaltendem Kochen mit Wasser geht allmählich auch Stärkecellulose in Lösung. Für sich auf 160° erhitzt, oder mit verdünnten Säuren gekocht, oder mit Malzextrakt (Diastase) behandelt, erleidet Granulose, und langsam auch die Stärkecellulose, nach und nach Umwandlung in Dextrine, Maltose und Dextrose. Die Granulose scheint ein einheitliches Individuum zu sein, von hohem Molekulargewicht $mn(C_{12}H_{20}O_{10})$; dies komplizierte Molekül spaltet sich unter Wasseraufnahme in verschiedene Dextrine $n(C_{12}H_{20}O_{10})$ und Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$, welche letztere mit Säuren weiter in 2 Mol. Dextrose $C_6H_{12}O_6$ zerfällt. Näheres s. unter Bier und Stärkezucker.

Man bestimmt das Stärkemehl quantitativ, z. B. im Weizenkorn, durch Erhitzen bis zur Verkleisterung, Behandeln mit Malzextrakt, halbstündiges Erhitzen mit 0,1 % Weinsäure in einer Druckflasche bei 3 Atm. (Zusatz von Weinsäure hat den Zweck, die Zersetzung von Zucker im Druckgefäfs zu verhindern), Filtrieren von ungelöst gebliebener Cellulose, und zweistündiges Kochen mit stark verdünnter Salzsäure. Nachdem so die Stärke ziemlich vollständig ohne die beigemengte Cellulose in Dextrose verwandelt ist, wird letztere mit alkalischer Kupferlösung bestimmt.

Rohstoffe. Zusammensetzung.

	Kartoffel	Weizen	Mais	Reis (geschält)
Stärke (+ Zucker u. Dextrine)	20,6 %	70,0 %	68,4 %	76,5 % (bis 80 %, ungeschält [72—75 %]).
Holzfaser	1,5 „	2,5 „	2,5 „	0,6 „
Stickstoffsubstanz	2,0 „	12,4 „	9,9 „	7,8 „
Fett	0,2 „	1,7 „	4,6 „	0,5 „
Asche	1,0 „	1,8 „	1,5 „	1,4 „
Sa. der Trockensubstanz	25,3 %	88,4 %	86,9 %	86,8 %

Die Zusammensetzung der Rohstoffe ist sehr wechselnd, namentlich schwankt der Stärkegehalt der Kartoffel zwischen 14—24 % und mehr. Die Kartoffel ist sehr wasserreich und enthält verhältnismäfsig wenig Stickstoff. Am reichsten an Stärke ist der Reis; der Mais ist fettreich. Die Stickstoffsubstanz besteht aus löslichen und unlöslichen Eiweifsstoffen und aus Amidosäuren und Amiden, welche letzteren sich namentlich beim Keimen aus Eiweifs bilden. Für die Fabrikation der Stärke ist wichtig,

nicht blofs den Gehalt an Stärke, sondern auch den an Proteïnen zu kennen, weil die Ausbeute an ersterer durch letztere vermindert wird.

Kartoffelstärke.

Die Kartoffel, die Wurzelknolle von *Solanum tuberosum*, 1585 durch F. Drake aus Amerika nach England eingeführt, in Deutschland erst seit dem Ende des vorigen Jahrhunderts allgemeines Volksnahrungsmittel, gedeiht am besten in den Ebenen Mitteldeutschlands unter den verschiedensten Verhältnissen, selbst in sehr wasserarmem Sandboden. Der Stärkemehlgehalt wechselt in den verschiedenen Sorten sehr; im Mittel werden mit der Kartoffel von 1 ha 40—50 DCtr. Stärkemehl (bis 60 DCtr.) geerntet, noch mehr Kohlenhydrat, als mittels der Zuckerrübe. Durch die Kartoffelkrankheit, „Nafsfäule", welche bei anhaltender Nässe durch Buttersäurepilze an den Blättern und Knollen entsteht, wird das Stärkemehl zerstört. Bei trockener Aufbewahrung kann die „Trockenfäule" eintreten, wobei die Kartoffeln zusammenschrumpfen und dann schwer zu zerkleinern sind. Die gesunden Kartoffeln verlieren beim Aufbewahren an Gewicht durch Wasserverdunstung, infolge dessen tritt eine scheinbare Steigerung des Stärkemehlgehalts ein; absolut vermindert sich das Stärkemehl infolge von Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser durch Atmung; der Verlust ist am geringsten beim Aufbewahren in trockenen kühlen Räumen und in Mieten, er wird erheblich beim Keimen. Durch Gefrieren geht ein geringer Teil der Stärke in Zucker über.

Der Verein deutscher Spiritus- und Stärkefabrikanten hat in Berlin eine Kartoffel-Kultur-Station begründet und ist bestrebt, die Kartoffel ähnlich zu veredeln, d. h. an Stärkegehalt anzureichern, wie das mit dem Zucker der Zuckerrübe gelungen ist.

Zur Prüfung der Kartoffel wird selten eine genaue Stärkemehlbestimmung ausgeführt; man ermittelt nur das spez. Gew., welches (oft recht ungenau) proportional ist dem Stärkemehlgehalt, z. B. nach der Tabelle von Behrend und Morgen:

Spez. Gew.	Stärke
1,080	13,9 %
1,100	18,2 %
1,110	20,3 %
1,120	22,5 %
1,140	26,7 %

Mit der Kartoffelwage von Fesca, Reimann u. A. werden 5 kg Kartoffeln erst in einem Korb in der Luft (= G), dann in einem zweiten, in Wasser befindlichen Korb gewogen (= G_1); die Gewichtsdifferenz

$(G-G_1)$ entspricht dem Gewicht des durch die 5 kg Kartoffeln verdrängten Wassers, und das spez. Gew. beträgt: $\frac{G}{G-G_1}$.

Verarbeitung. Nach der gewöhnlichen Methode werden die Kartoffeln nur mechanisch verarbeitet; seltener wird das Völkersche Verfahren angewendet, nach welchem die Kartoffeln zunächst einen „Verrottungsprozeſs“ durchmachen müssen.

Gewöhnliches Verfahren. Die Kartoffeln werden gewaschen, in Waschmaschinen, welche ähnlich den Rübenwaschmaschinen aus rotierenden Siebtrommeln mit Schlägern bestehen; besser noch reinigen die neueren Waschmaschinen mit Bürstenwalzen. Vom Ende des Waschtroges führen Elevatoren die Kartoffeln weiter zur Reibe. Eine neuere Kartoffelreibmaschine nach dem Prinzip der alten Thierryschen Rüben- und Kartoffelreibe, zeigen Fig. 147 und 148, von der Fabrik Angele in Berlin. Um die horizontale Achse w rotiert die Trommel t, deren Mantel mit Sägeblättern s dicht besetzt ist. Die gewaschenen Kartoffeln werden in den Trichter x geworfen, von der rotierenden Trommel in der Richtung des Pfeiles mitgenommen und von dem verstellbaren Holzklotz g an die Sägeblätter gedrückt; aus Rohr b wird Wasser zugespritzt. Nachdem der Brei bei d noch eine Nachzerkleinerung passiert hat, wird er frei von „Schwarten“ bei y ausgeworfen. Die heutigen Reibmaschinen sind noch nicht imstande, sämtliche Zellen der Kartoffel zu öffnen; die Stärke der nicht geöffneten Zellen, 12 bis 15 % vom Ganzen, geht verloren.

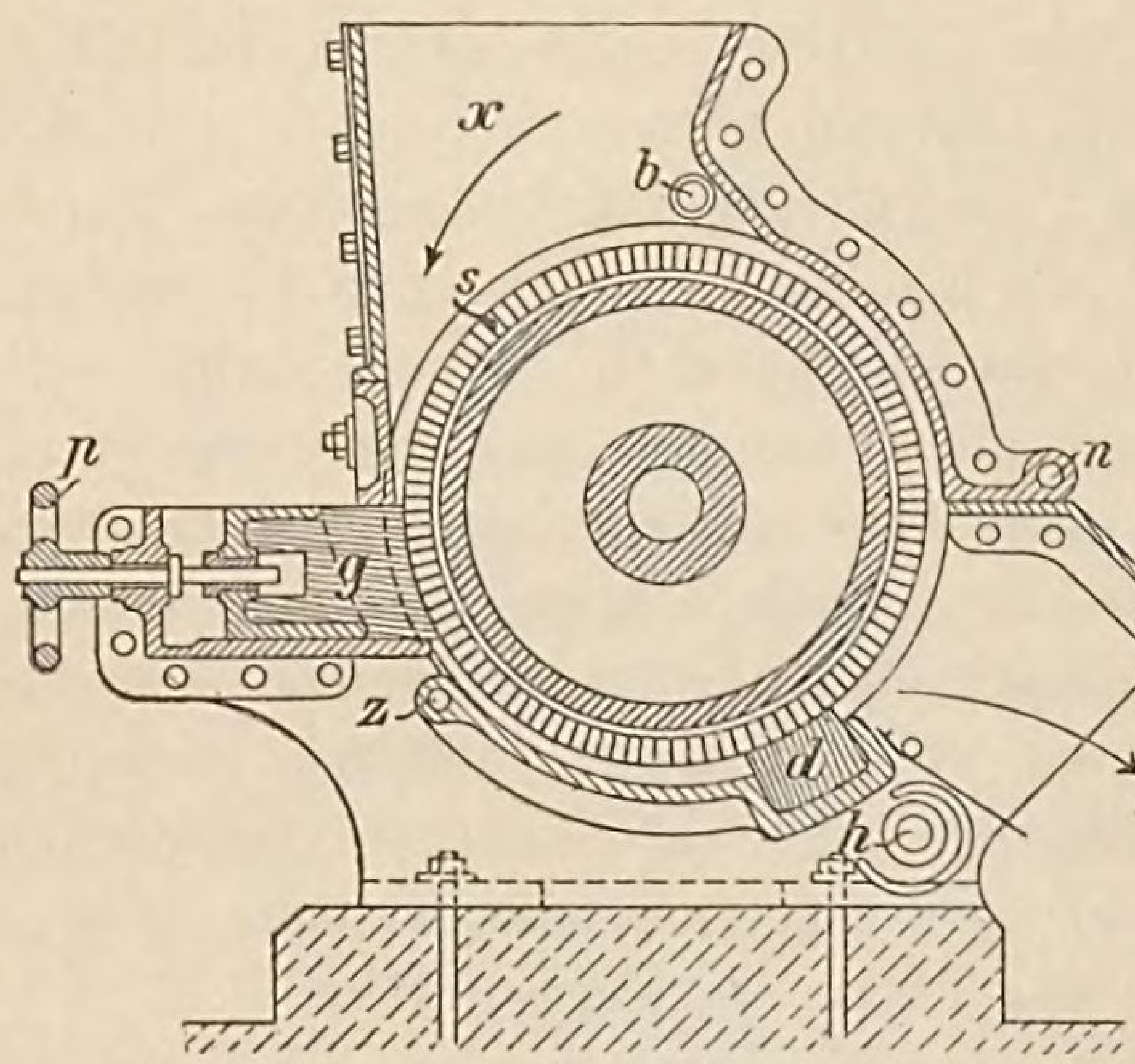


Fig. 147.

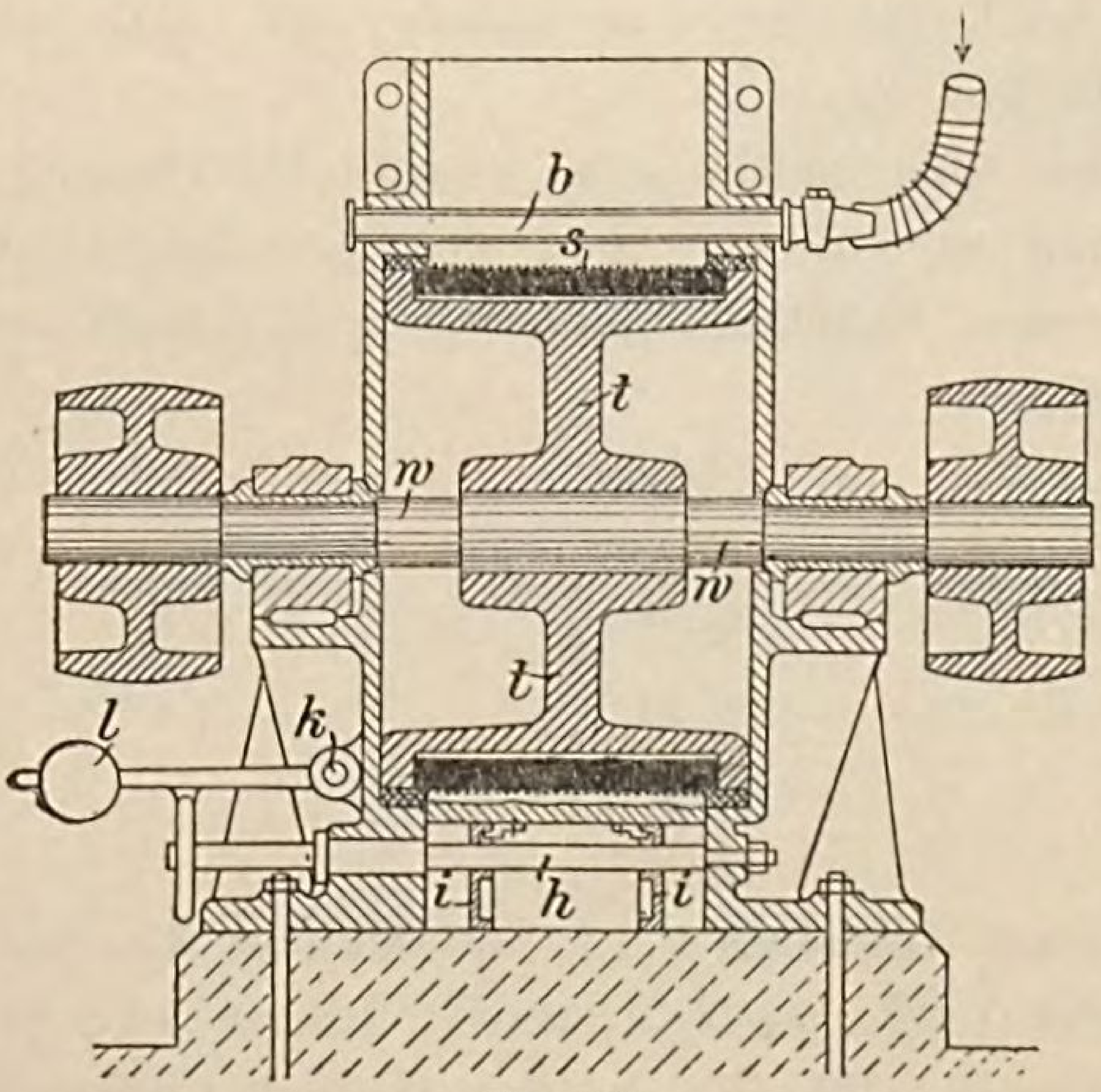


Fig. 148.

Aus dem Kartoffelbrei wird durch (möglichst wenig) Wasser die Stärke herausgewaschen. Dazu gelangt der Brei auf terrassenförmig aufgestellte Rüttelsiebe, auf welchen er

mit Wasser bespritzt wird; das Wasser führt die feinen Stärkekörner durch die Maschen des Siebes mit fort, während die Zelltrümmer und „Schwarten“ auf den Sieben bleiben und das letzte Sieb als Pülpe verlassen. Bei dem Waschapparat von Lainé liegen die Siebe über einander; eine Kette ohne Ende führt den Brei von einem Siebe zum andern von unten nach oben, während das auf das oberste Sieb gespritzte Wasser durch sämtliche Siebe tropft, aus allen die Stärke mitnehmend; die unteren Siebe sind engmaschiger als die oberen.

Viel vollkommener, als durch bloſses Ausspritzen, wird die Stärke durch den Bürstenapparat von Fesca ausgewaschen. In einem langen halbcylindrischen, festliegenden Trog von starkem durchlochtem Kupferblech dreht sich eine horizontale Achse, mit Borstenbürsten besetzt, welche auf der Trogwand schleifen. Der auf der einen Seite in den Trog eingeführte Brei wird durch die Bürsten kräftig bearbeitet, während Brausen oben Wasser einspritzen, gleichzeitig wird der Brei durch die schräg gestellten Bürsten nach dem anderen Ende des Troges geführt und hier als Pülpe ununterbrochen ausgeworfen. Die Stärkemilch, welche durch das Sieb nach auſsen geht, gelangt noch in einen Siebcylinder von feinster Seidengaze, worin die Fasern zurückgehalten werden.

Die ablaufende Stärkemilch besteht aus Stärkekörnern mit wenig Fasern, in verdünntem Fruchtwasser suspendiert; das Fruchtwasser enthält Salze, Eiweiſs, Dextrin etc. gelöst. Man läſst die Milch über groſse, bis 30 m lange und mehrere Meter breite ebene Flächen, „Fluten“, oder über „Rinnen“ mit sehr geringem Gefälle flieſsen, wobei sich die schwere Stärke als kompakte Schicht vorn absetzt und das Fruchtwasser mit den feinsten Stärkekörnern und Fasern weiter zu Absetzbottichen flieſst.

Zur weiteren Reinigung wird der Stärkebrei in Quirlbottichen mehreremale mit Wasser aufgerührt, und nach Entfernung des Wassers durch Absitzenlassen in Schichten von verschiedener Reinheit gewonnen. Oben befindet sich eine graue, noch leichte Fäserchen enthaltende Schicht, unten reine, weiſse Stärke. Man trennt die „Schmutzstärke“, „Schabestärke“, „Schlammstärke“, von der reinen Stärke durch Schaben und Schneiden mit Messern. Rascher reinigt man die Stärke in Schleudermaschinen, deren durchlochte Trommel mit feinstem Gewebe aus Barchent bedeckt ist, so daſs die Stärkekörner nicht mit dem Wasser hindurchgehen. Die Trommel mit Inhalt kann herausgehoben werden. Beim Schleudern bildet die leichtere Schmutzstärke den inneren Rand der Trommelfüllung. Gleichzeitig wird der Wassergehalt der Stärke, welcher beim bloſsen Absitzenlassen 45—60% beträgt, durch Schleudern auf 25—30% erniedrigt. Die „Schlammstärke“ geht zur Reinigung nochmals durch Schüttelsiebe von Seidengaze, über Fluten und durch Quirlbottiche oder Schleudern. Der mit den Abwässern fortflieſsende feinste „Stärkeschlamm“ enthält noch die kleinsten, oft durch Eiweiſsstoffe mit einander verkitteten Stärkekörner, in schleimigen Flüssigkeiten suspendiert; man gewinnt auch diese noch durch Zusatz von etwas Schwefelsäure, welche die Klebstoffe löst und eine Trennung dieser Stärke von den Fäserchen etc. ermöglicht.

Die grüne, d. h. wasserhaltige Stärke wird auf Holzhorden in

Trockenstuben getrocknet; je wasserreicher, um so langsamer, damit keine Verkleisterung eintritt; erst wenn das meiste Wasser fort ist, darf man auf 40—60° gehen. Man trocknet nur bis auf 16—18% Wassergehalt, weil die sehr hygroskogische Stärke diese Wassermenge an feuchter Luft aufnimmt. Die lufttrockene reine Kartoffelstärke zerfällt zu losem Pulver. Die Ausbeute beträgt nur $^3/_4$—$^5/_6$ von der Gesamtstärke der Kartoffel; 100 Kartoffeln mit 20% Stärkegehalt geben mithin 15—16,7 wasserfreie oder 18,3—20,4 lufttrockene Stärke mit 18% Wasser.

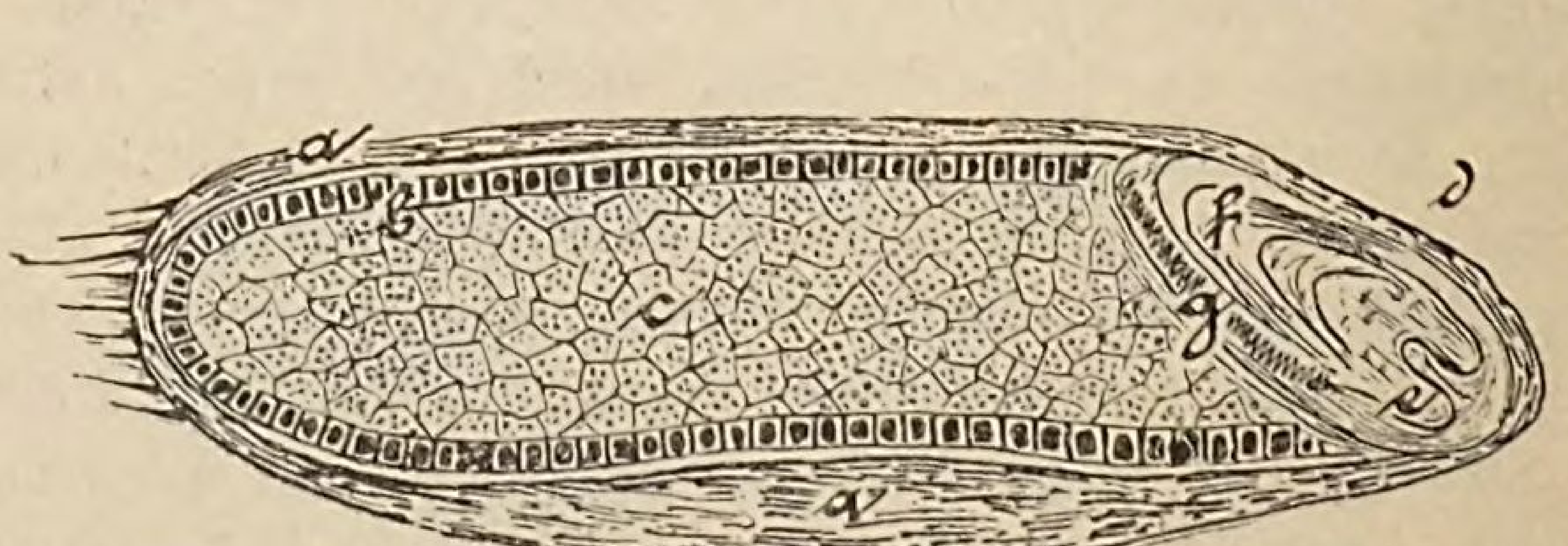
Die Kartoffelstärke kommt nur zum Teil in den Handel, zum grofsen Teil wird sie als grüne Stärke gleich weiter zu Stärkezucker oder Dextrin verarbeitet.

Nebenprodukte. a) Die Pülpe mit 12% Trockensubstanz, wovon z. B. 8,2 stickstofffreie Nährstoffe, meist Stärke, 2,5 Cellulose, 0,8 Stickstoffsubstanz, 0,07 Fett und 0,4 Asche, wird als geringwertiges Viehfutter verwendet, neuerdings auch nach Büttner & Meyer getrocknet, wie die Rübenschnitzel. — b) Das Fruchtwasser, viel Kali, Phosphorsäure und Stickstoff enthaltend (in 100 Kartoffeln: 0,6 K_2O, 0,2 P_2O_5, 0,25 N), event. mit suspendierter Stärke und Fasern, wird womöglich durch Berieselung nutzbar und unschädlich gemacht; als Abwasser ist es sehr schädlich, da es bald in starke Gärung und Fäulnis übergeht.

Völkers Verfahren. Nach dem seit 1832 in Österreich durch Völker versuchten Verfahren werden die Kartoffeln in Scheiben zerschnitten, mit warmem Wasser ausgelaugt, zu Haufen geschichtet und feucht der Selbstgärung, der „Verrottung", überlassen. Wenn Luftzutritt, Feuchtigkeit und Temperatur durch Umschaufeln geregelt werden, so wird die Stärke nicht angegriffen, sondern nur Eiweifs zersetzt und löslich gemacht und die Zellen werden soweit gelockert, dafs nachher die Stärke leichter auszuwaschen ist. Man wendet das Verfahren namentlich für kranke Kartoffeln an.

Weizen.

Das Korn des Weizens (*Triticum*) besteht, wie das des Roggens, aus Schale, Mehlkörner und Keimling (Fig. 149 zeigt das ähnliche Roggen-



1:10

Fig. 149.

korn). Die Schale a besteht aus einer derben äufseren Fruchtschale und einer inneren Samenschale. Der Mehlkörper (Endosperm) enthält nach aufsen zunächst die Kleberschicht b, aus eckigen Zellen bestehend, mit dem stickstoffhaltigen körnigen Kleber gefüllt, welcher nach Ritthausen aus fünf verschiedenen, löslichen und unlöslichen Eiweifsstoffen besteht, mit Wasser eine graue klebrige Masse bildet, die getrocknet hornartig und in Wasser unlöslich ist. Die Hauptmasse des Endosperms machen die abgeplatteten mit Stärkekörnern gefüllten Zellen aus. Der Keimling (Embryo) d enthält bei e den Wurzelkeim (radicula), bei f den Blattkeim (plumula) und bei g das eine Keimblatt (cotyledon).

Die Verarbeitung des Weizens auf Stärke und die Trennung derselben von dem schwer zu beseitigenden Kleber geschieht in der Regel mit Zuhilfenahme von Gärungsvorgängen, nach dem „Halleschen" oder „Sauerverfahren", seltener durch mechanische Hilfsmittel allein. Im letzteren Falle wird der Kleber als solcher oder als „Kleberstärke" als Nebenerzeugnis gewonnen, während bei den Gärungsverfahren viel Kleber zerstört, aber etwas mehr Stärke gewonnen wird. Statt durch Gärung kann man den Kleber auch durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge lösen, wie beim Reis und Mais. Man geht von ungeschrotenem Weizen, oder vom Schrot, oder vom Mehl aus.

Gärungsverfahren, Sauerverfahren, Hallesches Verfahren. Die Weizenkörner werden eingeweicht, bis sie sich leicht zwischen den Fingern zerdrücken lassen, dann zwischen Walzen zerquetscht und in Bottichen oder Cisternen in Gärung versetzt. Man rührt mit lauwarmem Wasser an, und setzt, namentlich im Winter, etwas „Sauerwasser" von der letzten Operation zu, und läfst bei 15—20° C stehen. Alsbald beginnt eine alkoholische Gärung, dann Milchsäuregärung (s. Gärung); es entstehen unter Gasentwickelung Milch-, Essig-, Butter-, Propion- u. a. Säuren, welche den Kleber lösen oder in einen weniger klebrigen Zustand überführen; bei normalem Verlauf der Gärung wird die Stärke selbst fast nicht angegriffen. Das Ende zeigt sich an durch ein Nachlassen der Gasentwickelung und Bildung einer zusammenhängenden Schimmeldecke; läfst man länger stehen, so werden durch „faulige Gärung" Stärke und Kleber zu schleimigen Massen zersetzt.

Nach Entfernung des Sauerwassers wird die Stärke aus den gequetschten Körnern, die wenn nötig noch in Trottmühlen weiter zerkleinert werden, in Waschtrommeln ausgewaschen; die Rohstärkemilch wird gereinigt durch Ausschleudern wie bei der Kartoffel, zuweilen unter Zusatz von Natronlauge, um noch anhängenden Kleber zu lösen.

Beim Trocknen hat Weizenstärke, mehr als Kartoffelstärke, Neigung, zusammenzubacken, durch den nicht ganz entfernten Kleber. Man schneidet die feuchte Masse in Würfel, trocknet auf Gips- oder Thonplatten vor, schabt dann die graue Oberflächenschicht ab und trocknet die in Papier geschlagenen Würfel weiter. Dieselben zerfallen zuletzt vom Mittelpunkte aus strahlig, und kommen als Stängel- oder Strahlenstärke in den Handel. Man

schätzt noch heute die Strahlen als Kennzeichen der besseren Weizenstärke, obgleich man auch die geringwertigere Kartoffelstärke durch Zusatz von Dextrin oder anderen Klebstoffen in Strahlen verwandeln kann. Ein grauer Anflug der kleberhaltigen Weizenstärke wird durch Zumischen von Spuren Ultramarin verdeckt.

Man gewinnt aus Weizen neben reiner Stärke mehr oder weniger minderwertige Kleberstärke und die noch stärkemehl- und kleberhaltigen Hülsen. Die viel zersetzten Kleber enthaltenden Sauerwässer gehen verloren, die Gewässer arg verunreinigend. Die Ausbeute beträgt nach Fesca aus 100 Weizen z. B.:

59,0	Stärke, lufttrocken,
5,5	Kleberstärke, „
11,5	Hülsen,
24,0	Verluste im Waschwasser.
100,0	

Verfahren ohne Gärung. Entweder wird das Korn gequellt und gequetscht, oder es wird Schrot oder Mehl mit Wasser angerührt. Martin knetet Mehl mit wenig Wasser zu einem steifen Teig, schneidet den Teig in Stücke und wäscht die Stücke auf Sieben. Fesca rührt Mehl zu einer dünnen Milch an und schleudert unmittelbar in Centrifugen aus. Man erhält so stets sehr viel Kleberstärke, welche beim Auswaschen noch etwas Stärke abgiebt. Die Verluste sind gering. Ausbeuten z. B.:

			Nach Fesca:
54,9	Stärke I und II, lufttrocken	40,0	Stärke, lufttrocken.
11,7	Klebermehl, „	54,3	Kleberstärke, „
19,1	Hülsen mit Kleber	5,7	Verluste.
14,3	Verluste im Waschwasser.	100,0	
100,0			

Diese Verfahren haben Aussicht auf gröfsere Verbreitung, wenn es gelingt, das stickstoffreiche Klebermehl als Nahrungsmittel noch mehr als bisher zu verwerten, z. B. für Maccaroni, Nudeln, Graupen, als Zusatz zu Brotteig; für Kleberbrot (biscuit de gluten) für Zuckerkranke. Am vorteilhaftesten ist Weizenkleber (nicht der Kleber vom Reis etc.) als Klebstoff zu verwerten; als Schusterleim, „Wiener Leim“ wird er teuerer bezahlt als die Stärke selbst; oder als „Lucin“, als Ersatz für Albumin im Zeugdruck.

Reisstärke.

Der Reis, *oryza sativa*, wächst in Italien, Spanien, Ostindien, Afrika etc.; er ist am reichsten an Stärkemehl, doch am schwierigsten zu verarbeiten, weil die dicht zusammengelagerten, polyedrisch abgeplatteten Stärkekörner durch Eiweifsstoffe und Pflanzenschleim fest verkittet sind. Man löst diese fremden Stoffe durch Natronlauge, aber ganz verdünnte, da konzentriertere die Stärke leicht verkleistert; Säuren sind weniger gut, weil sie die Maschinen angreifen. Man verwendet für Stärke nur Bruchreis, der beim Schälen in den Reismühlen abfällt und als solcher schwerer verkäuflich ist. Bremen hat den gröfsten Reismarkt der Erde.

Der Reis wird mit 0,3—0,6 prozentiger Natronlauge in Betoncisternen eingeweicht und zwischen Mühlsteinen nafs gemahlen, unter öfterer Erneuerung der Natronlauge, bis die gröfseren Conglomerate in die einzelnen Stärkekörner zerlegt sind; dann wird in Quirlbottichen abgeschlämmt und der von den Beimengungen teilweise befreite Stärkemilchstrom zu den „Rohcentrifugen" geführt, d. h. Centrifugen, deren Mantel für die feine Reisstärke nicht durchlocht ist; die ganze milchige Füllung bleibt beim Schleudern in der Trommel und hat sich zuletzt in klares Wasser und einen Stärkering gesondert; ersteres wird abgelassen und von letzterem die Kleberstärke abgeschabt. Die Reisstärkefabrik Hoffmann (S. 394) hat mehr als 100 Schleudermaschinen im Betriebe. Die Reisstärke wird dort, noch etwas kleberhaltig, in Form von Strahlen gebracht, wie Weizenstärke; die in Strahlen zerfallenen Würfel kommen in Pappschachteln in den Handel. Die bei stickstoffhaltigen Beimengungen leicht eintretende Schimmelbildung während des 2—3 Wochen dauernden Trocknens (bei Würfeln) wird durch Zusatz von Spuren Natronlauge verhindert. — Aus den alkalischen Abwässern wird durch Säuren ein grofser Teil des mehr oder weniger veränderten Klebers ausgefällt und als trockenes „Hoffmanns Futterbrot" in den Handel gebracht. Die Abwässer haben grofse Übelstände im Gefolge.

Maisstärke. Das Maiskorn, *Zea Mays*, Türkischer Weizen, Pferdezahn, enthält die Stärkekörner ebenfalls fest verkittet durch Eiweifsstoffe, welche verschieden vom Weizenkleber und weniger klebrig sind. Der Keimling des Maiskornes ist ungewöhnlich grofs und sehr fettreich, er wird durch Schroten und Absieben entfernt und dient als Futtermittel. Zur Abscheidung der Stärke wird gewöhnlich Natronlauge, seltener Ammoniak, Schweflige Säure und Gärung zu Hülfe genommen. Die feinste Sorte kommt aus Amerika als „Maizena" in den Handel; eine andere weniger gut gereinigte Meisstärke ist das schottische „Mondamin". — Kastanienstärke, in Frankreich hergestellt, schmeckt bitter, ist aber zum Kleben zu gebrauchen.

Kolonialstärke, meist Arrow-root genannt, in den Tropenländern seit Alters dargestellt, wurde seit 1851 in Europa bekannter. Man hielt sie irrtümlich für leichter verdaulich als die einheimische Stärke und wandte sie mit Vorliebe für Kindernährmittel an. In Westindien liefern die Knollen von Marantaarten (Pfeilwurzel), in Ostindien die Curcumawurzel, in Afrika die Knollen der giftigen Mandiokpflanze und die Bananen Arrow-root; Brasilien erzeugt Cassavastärke.

Sago ist das Stärkemehl aus dem Mark der Sagopalme Ost- und Westindiens. Das ausgeknetete Mehl wird mit Wasser angerührt und durch Siebe gedrückt, die Körner fallen auf eine mit Fett bestrichene heifse Pfanne, wodurch sie aufsen verkleistert, durchscheinend und zum Teil in Dextrin verwandelt werden. Mit diesem „echten" Sago ist der „künstliche", auf ähnliche Weise aus Kartoffelstärke dargestellte, gleichwertig.

Die meisten Anwendungen der Stärke beruhen auf ihrer Eigenschaft, mit Wasser erhitzt, zu verkleistern. Sie dient 1. zum Steifen der Wäsche (seit der Königin Elisabeth allgemeiner Mode). Die verkleisterte Stärke wird in dünner Schicht auf die Wäsche aufgetragen und durch ein heifses Bügeleisen in einen steifen glänzenden Überzug von Dextrin verwandelt.

Noch mehr Glanz giebt die etwas Stearin oder Paraffin enthaltende „Silberglanzstärke“. Ein gelber oder grauer Stich wird durch „Bläuen“ mit Ultramarin verdeckt. Am besten für Wäsche, namentlich für feine Spitzen u. dgl., ist die feinkörnige Reisstärke, zumal sie unverkleistert angewendet werden kann. 2. Das Appretieren neuer Gewebe, gefärbter und ungefärbter, besteht ebenfalls in Überziehen mit Stärkekleister und nachfolgendem Erhitzen durch heifse Walzen. 3. Beim Zeugdruck werden die Farben mit Stärkekleister (auch mit Gummi und Dextrin) verdickt. Dazu ist Freisein der Stärke von Soda und Säuren oft durchaus erforderlich. 4. Tapezier und Buchbinder brauchen den Stärkekleister als Klebstoff; Weizenkleister klebt am besten und hält sich länger als Kartoffelkleister. Gehalt an Soda oder an Säure vermindert die Klebkraft. 5. Beim Leimen des Papiers wird Stärkekleister dem Harz zugesetzt. 6. Zu Puder wird feinste Reisstärke verwendet. „Pariser Waschpulver“ ist Reisstärke, mit Seife und Essenzen vermischt. 7. Als Nahrungsmittel, „Kraftmehl“, wird Stärke zum Verdicken von Saucen, Gelées, Puddings, auch für feine Bäckereien verwendet. 8. Zur Stärkezuckerfabrikation dient in der Regel Kartoffelstärke.

Die Preise der Stärke betrugen Ende 1892 in Berlin, 100 kg:

Kartoffelstärke und -mehl I	20—21 Mk.
do. II	17—18 „
Weizenstärke, hallesche, I	42—43 „
Reisstärke (Strahlen)	48—49 „
Maisstärke	32—33 „

Dextrose oder Stärkezucker und Laevulose.

Dextrose, $C_6H_{12}O_6$, findet sich, stets in Begleitung der isomeren Laevulose, meist auch von wenig Saccharose, in fast allen süfsen Pflanzensäften, am reichlichsten im Saft der reifen Weintrauben, der süfsen Kirschen, Birnen u. s. f. Es enthalten z. B. an Zucker $C_6H_{12}O_6$ (vgl. auch S. 347):

Weintrauben	10—30 %
Süfse Kirschen	10—12 „
Bananen	10 „
Heidelbeeren	8 „
Äpfel, Birnen	7—8 „
Stachelbeeren, Erdbeeren, Himbeeren	4—7 „
Pflaumen	2—4 „
Aprikosen	2—3 „
Pfirsiche	1—2 „

Weintrauben und süfse Kirschen sind frei von Saccharose; Erd- und Himbeeren, Aprikosen u. a. Früchte enthalten reichlich davon. Das Verhältnis von Dextrose zu Laevulose ist in derselben Frucht wechselnd

und verändert sich während des Reifens; reife Birnen enthalten oft nur Laevulose (vgl. auch Wein). Unter „Traubenzucker" und „Fruchtzucker" sind also Gemische mehrerer Zuckerarten zu verstehen.

Ein Gemisch von Dextrose und Laevulose, mit wenig Saccharose und Dextrinen, ist der Honig, welchen die Bienen fertig gebildet aus den Blütensäften sammeln. Im körnig gewordenen Honig bestehen die Krystalle oft aus reiner Dextrose. Werden die Bienen mit Saccharose oder Stärkezucker gefüttert, so gehen diese Zuckerarten unverändert in den Honig über.

Dextrose ist etwas schwerer in Wasser löslich als Saccharose, krystallisiert aber schwieriger, in der Regel mit 1 Mol. Krystallwasser in sehr feinen Kryställchen, aus heifsen Lösungen auch wasserfrei in gröberem Korn; aus Methylalkohol stets in wasserfreien Krusten. Dextrose schmeckt $^3/_5$ so süfs wie Saccharose. Sie ist rechts drehend, (α) D $= + 52{,}5^0$, nach längerem Stehen der Lösung; die frisch dargestellte Lösung besitzt ein fast doppelt so starkes Drehungsvermögen, welches aber rasch abnimmt („Birotation"). Dextrose wird durch alle Hefearten unmittelbar vergoren, und durch alkalische Kupferlösung leicht oxydiert, auch durch Kupferkalium-Karbonatlösung.

Bei 170^0 wird Dextrose in ein nicht süfs schmeckendes Anhydrid $C_6H_{10}O_5$, Glycosan, umgewandelt, bei 200—220^0 in braunen Karamel (Zuckerkouleur, s. u.). Dextrose verbindet sich mit Metalloxyden zu Salzen, auch z. B. mit NaCl; mit den verschiedensten Stoffen chemisch verbunden, bildet sie die natürlichen Glycoside, z. B. Amygdalin, Salicin und Piperin. Durch verdünnte Säuren wird Dextrose wenig, leicht aber von Basen angegriffen und zerstört.

Laevulose entsteht rein durch Erwärmen von Inulin, dem linksdrehenden Stärkemehl von *Inula* und *Dahlia*, mit verdünnten Säuren (wie Dextrose aus gewöhnlicher Stärke). Sie krystallisiert aus abs. Alkohol in harten wasserfreien Prismen, die in Wasser sehr leicht löslich sind; schmeckt rein süfs, stärker als Rohrzucker. Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren wird sie äufserst leicht zu nicht mehr krystallisierenden Sirupen zersetzt. Sie dreht links, stärker als Dextrose rechts; $(\alpha)\,D^{20} = -(91{,}90 + 0{,}111\,p)^0$; die Drehung ist mit Temperatur und Konzentration sehr veränderlich. Sie vergärt leicht mit Hefe und wird durch alkalische Kupferlösung noch leichter oxydiert als Dextrose.

Invertzucker heifst das Gemisch gleicher Mol. Dextrose und Laevulose, wie man es aus Rohrzucker durch Erwärmen mit verdünnten Säuren erhält. Derselbe ist schwach linksdrehend und zwar besitzt er, wenn mit Oxalsäure invertiert wird, das mittlere Drehungsvermögen von Dextrose und Laevulose.

Die Darstellung der Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ aus Pflanzensäften

versucht man seit kurzem in Frankreich und Spanien. Man dampft den Saft der Weintrauben ein und bringt den halbfesten Rückstand mit 85 % Zucker als Önoglycose in den Handel, zur Verbesserung schlechter Weine. — Künstlicher Invertzucker wird aus Rohrzucker mit 20—25 % Wasser und Spuren (0,01 %) Salzsäure gewonnen; die Säure wird nachher mit Soda neutralisiert. Er schmeckt angenehm und ebenso süfs wie Rohrzucker und findet Verwendung zum Verbessern von Traubensäften (vergärt leichter als Rohrzucker), als billiger künstlicher Honig und als Nahrungsmittel für Bienen. Er unterscheidet sich vom Bienenhonig wesentlich nur durch das Fehlen des Aromas. Er kommt flüssig mit etwa 25 %, oder halbfest (Dextrose krystallisiert aus) mit 20 % Wassergehalt in den Handel.

Gröfsere Bedeutung hat einstweilen nur der aus Stärkemehl durch Kochen mit verdünnten Säuren hergestellte

Stärkezucker,

unreine Dextrose, welcher erheblich billiger als Saccharose ist. Die Umwandlung der Stärke in Zucker durch Säuren verläuft vermutlich ähnlich, wie die Verzuckerung durch Diastase (s. unter Bier); unter Abspaltung von Maltose entstehen zunächst Dextrine, $_n(C_{12}H_{20}O_{10})$, beide Stoffe können durch Säuren zuletzt nahezu vollständig in Dextrose übergeführt werden. Die Verzuckerung vollzieht sich am glattesten, bis 98,5 %, mit viel sehr verdünnter Salzsäure von 0,5—1 % bei 100°; mit Schwefelsäure weniger glatt und langsamer; und wenn, wie im Grofsen zur Herstellung konzentrierterer Lösungen erforderlich ist, viel Stärke mit wenig Schwefelsäure gekocht wird, so erhält man höchstens 80—90 % der Stärke als Dextrose, daneben Dextrine und anhydridartige Umwandlungs- und Zersetzungsprodukte der Dextrose, worunter vielleicht eine Isomaltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Diese Beimengungen, gewöhnlich als „Säuredextrine" bezeichnet, drehen stark rechts und vergären mit Bierhefe nicht; sie besitzen einen unangenehm kratzenden und bittern Geschmack und schliefsen den Stärkezucker für bessere Waren aus. Nicht krystallisierender Stärkesirup wird erhalten, wenn das Kochen mit Säure nicht so lange fortgesetzt wird, so dafs etwa nur die Hälfte der Stärke in Dextrose übergeht. Die Stärkezuckerfabrikation hat, was den chemischen Vorgang und die Beschaffenheit der Erzeugnisse betrifft, seit Jahren keine Fortschritte gemacht. Die Industrie befindet sich in gedrückter Lage, zumal Nord-Amerika als starker Konkurrent aufgetreten ist.

Man verfolgt den Verlauf der Verzuckerung durch die Jod- und die Alkoholprobe. Stärke wird durch Jod blau gefärbt, die Dextrine rot bis gelb oder nicht; Alkohol fällt Stärke und Dextrine aus nicht zu verdünnten Lösungen, Dextrose nicht. Der Rohstoff für Stärkezucker ist

in Deutschland Kartoffelstärke, woraus 1890/1 in 29 Fabriken 10800 t fester Stärkezucker und 27800 t Sirup hergestellt wurden, davon $^2/_3$ in der Provinz Brandenburg; 1891/2 ist die Produktion wegen hoher Kartoffelpreise auf mehr als die Hälfte gesunken. Frankreich verarbeitet in 21 „Glycoseries“ Kartoffel- und Maisstärke, Amerika meist Maisstärke. Die Stärke wird „grün“ verarbeitet. Als Säure dient fast immer Schwefelsäure, weil sich dieselbe durch Kalk leicht wieder ausfällen läfst.

Betrieb. Die Stärke wird in einem Quirlbottich mit Wasser zu Milch angerührt, 2 t (lufttrocken) mit 1,4 t Wasser auf einmal, und langsam in die kochende 1—3 prozentige Schwefelsäure, 40—80 kg konz. Säure auf 2,6 t Wasser, welche sich in einem verbleiten Bottich befindet, einlaufen gelassen, so dafs das Sieden nicht aufhört und kein Kleister entsteht. Wenn Jodlösung keine Färbung und Alkohol keine Fällung mehr geben, unterbricht man das Kochen, wenn Sirup erzeugt werden soll; für festen Zucker wird noch etwas länger gekocht. Das Kochen dauert 8 Stunden und länger. Die dabei entweichenden übelriechenden Gase werden in die Feuerung geleitet. In Deutschland arbeitet man meist in offenen Gefäfsen, in Frankreich in verbleiten Druckkesseln.

Nunmehr wird die Schwefelsäure durch Zusatz von geschlämmter Kreide abgestumpft, durch Filterpressen filtriert und vom Gips abgesüfst. Zur Entfärbung der Lösung filtriert man, wie beim Rübenzucker, durch Knochenkohle.

Das Eindampfen geschieht in zwei Abschnitten; man „verdampft“ bis 30 Bé (57° Bx.) in liegenden Verdampfapparaten, oder wegen des sich reichlich abscheidenden Gipses in Überrieselungsapparaten: 30—50 U-förmig verbundenen, horizontalen Röhren, die innen mit Dampf geheizt werden, über welche der Saft aufsen hinabrieselt, ähnlich den Flächenberieselungskühlern (s. unter Bier). Nach dem Verdampfen läfst man abkühlen, um den Rest des Gipses auskrystallisieren zu lassen — man kann denselben auch mit oxalsaurem Baryt ausfällen (?) — und kocht dann weiter im Vakuum ein, bis zu 40—45° Bé (75—86° Bx.). Die in Pfannen ausgelassene noch nicht krystallisierte, blanke Füllmasse erstarrt, wenn nicht zu dextrinreich, beim Einrühren einiger Dextrosekrystalle allmählich zu einer harten, fein krystallinischen, weifsen bis gelben Masse, welche unmittelbar als fester Stärkezucker in den Handel kommt. Derselbe enthält 60—68% Dextrose (nebst etwas Maltose), 12—24% Dextrine und anderen Nichtzucker und 16—20% Wasser.

Wird durch nicht so langes Kochen mit etwas dünnerer Schwefelsäure auf dextrinreicheren Stärkesirup gearbeitet, so dampft man noch etwas weiter ein und erhält einen farblosen oder braunen kaum beweglichen flüssigen Sirup, welcher, wenn der Gehalt an Dextrose nicht zu grofs und der Gips vollständig entfernt ist, auch nach Jahren klar bleibt. Er geht als Krystallsirup, Glucose, Sirop impondérable (weil die Spindel nicht einsinkt), S. capillair, in den Handel; er enthält etwa gleiche Teile Dextrose und „Dextrine“ neben 14—17% Wasser.

Anwendung. Stärkezucker und -sirup werden in den Gärungsgewerben verwendet, zur Vermehrung des Alkohols und des Extraktes der Biere, namentlich in England. Für Wein sind sie in Deutschland durch das Nahrungsmittelgesetz von 1879 und das neue Weingesetz ver-

boten; sie können wegen der Unvergärbarkeit und der starken Rechtsdrehung der Dextrine im Wein leicht nachgewiesen werden. Die Sirupe dienen aufserdem für Konditoreiwaren, zum Einmachen von Früchten, für Lebkuchen und als Ersatz für Honig. Um dem Stärkezucker die gleiche Süfse wie Rohrzucker zu erteilen, versetzt man, namentlich die Sirupe, mit Saccharin (s. S. 347). Die gröfsere Hälfte der deutschen Ausfuhr geht nach England. Die Stärkezucker und -sirupe sind steuerfrei; ihr Preis betrug Ende 1892 (100 kg):

Fester Stärkezucker	23 —26	Mk.
Sirup I	23,5—25	„
do. II	23 —24	„

gegenüber 29 Mk. für 100 kg unversteuerten Rübenrohzucker.

Reiner Dextrosezucker wird in einer Fabrik in Chicago aus Maisstärke hergestellt; eine Fabrik in Deutschland, welche denselben aus Kartoffelstärke herstellte (1889/90: 2000 DCtr.) ist eingegangen. v. Lippmann hat gezeigt, dafs sich dextrinarme Dextroselösungen wie Saccharose im Vakuum auf Korn kochen lassen, d. h. auf gröbere Anhydridkrystalle, welche sich schleudern und decken lassen wie Rohrzucker. Nach dem neuen deutschen Weingesetz ist dieser reine Dextrosezucker zur Verbesserung der Moste gestattet, doch hat er nur dann Aussicht auf allgemeinere Verwendung, wenn er billiger herzustellen ist als Saccharose, und das war bisher nicht möglich.

Zuckerkouleur oder **Karamel** wird gleichzeitig mit dem Stärkezucker dargestellt, durch Eindampfen einer mit Soda alkalisch gemachten Stärkezuckerlösung, unter Umrühren, bis auf 220°. Bei höherer Temperatur entstehen bittere Zersetzungsprodukte. Man giefst die tiefbraune Masse in Blechdosen und läfst erstarren — Zuckerkouleur in fester Form —, oder löst in wenig Wasser. Zuckerkouleur ist ein beliebtes Färbemittel von starker Färbekraft für Bier, auch Wein, Essig, künstlichen Rum, Saucen etc. Die in stark alkoholischen Flüssigkeiten lösliche „Rumkouleur" mufs etwas stärker gebrannt werden als die gewöhnliche „Bierkouleur". Deutschland stellte 1890/1 4360 t Kouleur her.

Maltose,

Malzzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, der aus Stärke mittels Diastase hergestellte Zucker, kommt ebenfalls in den Handel, aber nicht rein und bisher nur in geringer Menge. Er krystallisiert mit 1 Mol. Wasser in leicht löslichen Nädelchen, dreht sehr stark rechts, $(\alpha) D^{20} = + 137{,}0^{0}$, reduziert Fehlingsche Lösung, vergärt leicht und unmittelbar und schmeckt schwach süfs. 1887/8 erzeugten zwei deutsche Fabriken 322 t Maltosesirup und 600 kg feste Maltose. Das Problem, Stärke glatt in Maltose umzuwandeln, ist noch weniger gelungen als die Umwandlung der Stärke in Dextrose. Näheres s. unter Bier.

Dextrine

sind leicht lösliche, feste amorphe Stoffe von der Zusammensetzung $_n(C_{12}H_{20}O_{10})$, Zwischenprodukte zwischen Stärke und Zucker, welche mit Wasser stark klebende Sirupe bilden und in grofsem Umfange als Ersatz der teuren natürlichen Gummiarten, Gummi arabicum, G. Senegal, G. Indicum, G. Traganth u. a., zum Kleben z. B. für Briefmarken, und zum Verdicken von Druckfarben dienen. Vor der Stärke haben sie den Vorzug, dafs sie nicht erst gekocht zu werden brauchen.

Man unterscheidet diese technischen Dextrine (Stärkegummi, Gommelin, Leïogomme) als Röstgummi und Säuregummi (-Dextrin). Das Röstgummi wird durch Erhitzen der trockenen Stärke, ohne Zusatz, auf 220—250° hergestellt, in Röstgefäfsen, welche über freiem Feuer, in Ölbädern oder durch Dampf geheizt werden und feststehen oder nach Art der Kaffeebrenner rotieren. Man erhitzt bis zu einer bestimmten Farbe und zu einer bestimmten Löslichkeit in Wasser. — Das Säuregummi entsteht durch kurz andauerndes Erhitzen von Stärke mit Säuren auf 100—125°. Man setzt 100 kg lufttrockener Stärke 10 kg Wasser und 0,2—0,4 kg conc. Salz- oder Salpetersäure hinzu, trocknet bei 50° und erhitzt dann weiter in offenen Schalen; die Säuren verflüchtigen sich zuletzt.

Die Dextrine enthalten immer unveränderte, in kaltem Wasser sich nicht lösende Stärke, namentlich das Röstgummi, welches bei zu starkem und zu langem Erhitzen braun und unverkäuflich werden würde. Die helleren Säuredextrine enthalten weniger Stärke, aber dafür 10% und mehr Dextrose, welche die Klebkraft vermindert. Diese geben mit Jod meist eine gelbe bis braunrote, Röstdextrine eine violette Färbung. Durch Alkohol werden beide gefällt. Ein wenn auch geringer Säuregehalt ist für viele Druckfarben schädlich. Ein dem arabischen Gummi äufserlich ähnliches Dextrin, durchscheinende Körner bildend, heifst Krystallgummi. Der Preis des Dextrins I betrug 1892 für 100 kg 27—28 Mk.

Cellulose.

Gewinnung von Cellulose für die Papierfabrikation. Vergl. auch unter „Färberei und Zeugdruck“.

Litt.: Schubert, Cellulosefabrikation 1892. Hoyer, Fabrikation des Papiers 1886. Herzberg, Papierprüfung 1888. H. Müller, Pflanzenfaser in „A. W. Hofmanns Bericht“ 1877.

Die zu Geweben verwendeten Cellulosefasern werden wegen ihres hohen Preises der Papierfabrikation erst zugänglich nach dem Verschleifs

der Gewebe, als Lumpen und Hadern, welche indessen seit der enormen Zunahme des Papierverbrauchs seit Mitte dieses Jahrhunderts (Zeitungspapier) nicht mehr ausreichten. Seit 1840 versuchte man, Holz und Stroh als Rohstoffe für Papier heranzuziehen. In diesen sind, viel mehr als in den Flachs-, Hanf-, Jute- und anderen Bastfasern, die Zellmembranen „verholzt“, d. h. durch Umhüllung mit Holzsubstanz, Lignin, verhärtet, und die einzelnen Zellen noch durch Intercellularsubstanzen fest mit einander verkittet, so dafs das Holz eine starre unschmiegsame Masse darstellt.

Man stellte anfangs nur durch mechanische Zerkleinerung, durch Schleifen des Holzes, den Holzschliff, oder nach voraufgegangenem Dämpfen den gedämpften Holzschliff her; doch ist dieser nur für billige, nicht weifse und keine grofse Festigkeit verlangende Papiere zu gebrauchen, weil die Fasern sehr kurz und unschmiegsam, und nicht dauernd zu bleichen sind. Das Lignin hat die Eigenschaft, sich an der Luft und am Licht, bei direktem Sonnenlicht schon nach einer Stunde, gelb bis braun zu färben, durch Oxydationsprodukte des Lignins. Man erkennt Lignin im Papier etc. durch Betupfen mit Phloroglucin und Salzsäure, wodurch es stark purpurrot gefärbt wird.

Feinere weifse Papiere verlangen die Entfernung des Lignins und der Intercellularsubstanzen durch Behandlung des Holzes mit kräftigen chemischen Agentien, welche meist die Cellulose wenig oder gar nicht angreifen, die Beimengungen aber lösen und zersetzen. Von den dazu in Frage kommenden Stoffen, wie Salpetersäure und andere starke Säuren, Basen, Chlorkalk, haben sich im grofsen bewährt Natronlauge und am besten eine Lösung von Calciumbisulfit; erstere giebt die Natroncellulose, letzteres die Sulfitcellulose. Das Sulfitverfahren, von Tilghmann 1866 patentiert, aber erst 10 Jahre später von Mitscherlich ins Leben gerufen, giebt eine grofse Ausbeute an billiger reiner und sehr fester Cellulose und hat die Zellstoff-Industrie in Deutschland, Österreich, Schweden und Nordamerika zu grofser Blüte gebracht. In Deutschland wird in mehreren hundert Fabriken Holzschliff hergestellt; 63 Fabriken erzeugten 1891 138000 t Sulfit- und 12500 t Natroncellulose im Werte von 40 Mill. Mk.; ein Drittel davon wird ausgeführt. Die schon ältere Fabrikation von Natroncellulose geht mehr und mehr zurück, weil dieselbe teuerer und weniger fest ist als Sulfitcellulose.

Als Rohstoffe dienen Nadelhölzer, insonderheit die Fichte; weniger Laubhölzer, deren Fasern kürzer sind. Ferner, namentlich für Natroncellulose, Roggenstroh und Espartogras aus Spanien und Algier (hier Alfa genannt); letzteres viel in England. Die Rohstoffe enthalten nach H. Müller:

	Wasser.	In Wasser löslich.	Harz.	Lignin.	Cellulose.
Kiefer	12,9	4,0	1,6	28,2	53,3
Tanne	13,9	1,3	1,0	26,9	57,0
Buche	12,6	2,4	0,4	39,1	45,6
Birke	12,5	2,7	1,1	28,2	55,5
Roggenstroh . . .	11,7	9,3	2,0	27,7	49,2

Durch Behandeln mit Brom und Wasser und Auswaschen mit Ammoniak kann Lignin etc. gelöst und neben Cellulose, welche nicht angegriffen wird, bestimmt werden.

Sulfitcellulose. Fichtenholz wird entrindet, in Platten gesägt und in Stückchen von Nufsgröfse zerhackt oder geraspelt. Äste und schadhafte Teile werden ausgelesen. Die Stückchen werden in eiserne Kocher gefüllt und mit Sulfitlauge unter Druck bei etwa 115° aufgeschlossen.

Die Sulfitlauge wird hergestellt durch Einleiten von Schwefliger Säure in hohe Türme, welche mit Kalksteinen gefüllt sind und von oben mit Wasser berieselt werden. Man verbrennt Schwefel in eisernen Öfen (die billigere Kiesröstung ist meist noch nicht eingeführt) und treibt die Gase, nachdem sie in langen Bleischlangen gut abgekühlt sind, mittels Körtingscher Gebläse durch mehrere hintereinander geschaltete, hölzerne, innen geteerte Kalksteintürme, von 10—30 m Höhe. Unten fliefst eine Lösung von schwefligsaurem Kalk in wässriger Schwefliger Säure ab, welche man durch öfteres Hinaufpumpen auf die Türme bis zu der gewünschten Stärke anreichert. Im letzten Turm, welcher mit reinem Wasser gespeist wird, gelingt es, die letzten Spuren der Schwefliger Säure zu absorbieren. Die fertige Lauge enthält etwa 30 g SO_2 im Liter, von denen nur $^1/_4$—$^1/_3$ an Kalk als So_3Ca gebunden ist.

Die Sulfitkocher sind stehende oder liegende aus Eisenblech genietete Druckkessel; nach Mitscherlich liegende von 12 m Länge und 4 m Höhe, welche 100 CubM Holz und 60 CubM Lauge fassen; nach Ritter-Kellner stehende von kleineren Dimensionen u. a., auch drehbare. Zum Schutz gegen die Eisen leicht lösende Sulfitlauge setzt man sie jetzt innen nur mit Steinen und Cementmörtel sehr sorgfältig aus, während früher eine Auskleidung von Blei gegeben wurde; letztere ist wegen ihres vom Eisen verschiedenen Ausdehnungsvermögens und ihrer geringen Festigkeit sehr wenig haltbar. Unter Umständen kann eine von der Sulfitlauge auf dem Eisen selbst gebildete Kruste schützend wirken. Das Erhitzen, „Kochen“, geschieht durch direkten oder durch indirekten Dampf; eine Kochung in den grofsen Mitscherlich-Kochern dauert mit Anwärmen 5 Tage. Man erhitzt auf 110—120°, bei $2^1/_2$ Atmosphären; je niedriger die Temperatur, um so weniger wird die Cellulosefaser angegriffen. Durch Verminderung des Kalks und Vermehrung der freien SO_2 kann der Druck bei gleicher Temperatur und damit die aufschliefsende Wirkung verstärkt werden — nur die freie SO_2 löst die Holzsubstanzen —, doch ist eine gewisse Menge Kalk zur Bindung und Unschädlichmachung der durch Oxydation entstehenden Schwefelsäure erforderlich; Aufschliefsen mit Schwefligsäurelösung allein nach Pictet ist deshalb unrationell.

Nach beendigter Einwirkung bestehen die vorher festen Holzstückchen aus losen Agglomeraten von reinen weifsen Fasern, während alle inkrustierenden Holzstoffe in der braunen Lauge aufgelöst sind. Man bläst die Schweflige Säure ab, leitet dieselbe in die Kalktürme und trennt die Fasern von der Lauge. Die Fasern werden durch Ausblasen durch eine enge Öffnung oder durch Quetschwalzen in Brei verwandelt, welcher durch sinnreiche langwierige Wasch- und Schlämmprozesse von der Lauge und von unaufgeschlossenen Knoten, von Schmutz und Sand vollständig getrennt und zuletzt von Siebtrommeln aufgenommen, ausgeprefst und in die Form dicker Pappe gebracht wird. Für weifse Schreibpapiere mufs die übrigens schon fast weifse Sulfitcellulose noch gebleicht werden, was durch Digerieren mit einer sehr verdünnten Chlorkalklösung ohne Säure in einem Bleichholländer geschieht. Die Ausbeute beträgt 40% und mehr aus 100 gereinigtem Holz.

Wie die Schweflige Säure auf die Holzsubstanzen einwirkt, ist noch wenig erforscht; z. T. verbindet sie sich mit denselben zu löslichen Verbindungen, z. T. wirkt sie reduzierend unter Bildung von Schwefelsäure, z. T. erzeugt sie Zucker, und zwar Xylose $C_5H_{10}O_5$ aus dem Lignin. Es befinden sich reichlich Gerbsäure, Essigsäure, Zuckerarten, Harze und Stickstoffverbindungen in den Laugen, fast $^2/_3$ vom Gewicht des Holzes, und laden zur Nutzbarmachung dringend ein, bisher leider ohne Erfolg. Auch die in der Lauge noch enthaltene geringe Menge SO_2 wiederzugewinnen, ist nicht lohnend. Andererseits sind diese Laugen im Abwasser sehr schädlich; man neutralisiert und klärt dieselben und leitet sie in grofse Flüsse oder auf Rieselwiesen.

Natroncellulose. Nach dem älteren Natronverfahren wird das Holz ebenso zerkleinert wie für das Sulfitverfahren, und in liegenden eisernen Druckkesseln, welche gewöhnlich mit Gasfeuerung von aufsen geheizt sind, mit Natronlauge von etwa 12° Bé längere Zeit auf 6—10 Atm. erhitzt. Auch die Natronlauge löst die Holzsubstanzen leicht, unter weiter gehender Zersetzung als Sulfitlauge, zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit, greift aber auch die Cellulosefaser selbst etwas an, so dafs die Ausbeute geringer und die Faser weniger fest ist. Die Faser ist auch etwas grau gefärbt, so dafs hier fast immer eine Chlorkalkbleiche folgt. In Stuppach (Nieder-Österreich) schliefst man nach Ungerer in einem System von 7 stehenden kleineren mit Dampf geheizten Kesseln auf, welche der Reihe nach von der Lauge durchflossen werden, so dafs das Holz zuerst mit alter, zuletzt mit ganz frischer Lauge gekocht wird.

Das Natronverfahren wird vorzugsweise zum Aufschliefsen von Stroh angewendet, welches zunächst in drehbaren Kugelkesseln mit der Natronlauge innig getränkt und dann in eisernen Druckcylindern auf 5 Atm. erhitzt wird. Das aufgeschlossene Stroh bedarf einer besonders sorgfältigen Reinigung von Unkraut und Schmutz, und wegen der Kleinheit der Fasern ausgedehnter Schlämmanlagen.

Die braunen Kochlaugen vom Natronverfahren werden stets regeneriert, da das Verfahren sonst nicht mehr lohnend ist. Man dampft zunächst in Dampfkesseln, dann auf Flammöfen, ähnlich den Schlempeöfen (S. 389) ein und

kalziniert, löst in Wasser und kaustisiert mit Ätzkalk. Ein Gehalt der Lauge an Schwefelnatrium ist nicht schädlich, wohl aber an Kieselsäure, welche die Cellulose brüchig macht und ihren Aschengehalt erhöht.

Die Holzcellulose stellt eine feinfaserige Masse dar, welche aus einzelnen, bis 9 mm langen (Nadelholz), gestreckten Zellen besteht; sie enthält 0,3—1 % Asche. Die Sulfitcellulose ist erheblich fester als Natroncellulose; Strohcellulose besteht aus sehr kurzen Fasern. Cellulose wird von den meisten chemischen Agentien kaum angegriffen, sie ist namentlich beständig gegen verdünnte wässerige Alkalien, welche tierische Fasern so leicht lösen und zersetzen. Konzentrierte Laugen verwandeln sie allmählich in Oxycellulose; verdünnte Säuren bei Luftzutritt in zerreibliche Hydrocellulose $C_{12}H_{22}O_{11}$, so dafs nicht vollständig von Säuren befreites Papier brüchig wird. Unverändert, d. h. vermutlich als Kupfersalz, löslich ist Cellulose in Schweizers Reagens, welches man durch Digerieren von stärkstem wässerigem Ammoniak mit Kupferhydroxyd oder mit metallischem Kupfer bei Luftzutritt erhält. Man verwendet Holz- und Strohcellulose bis jetzt fast nur für Papier, rein oder mit Hadern vermischt, gut gebleichte Strohcellulose für feine Briefpapiere; Papier aus Sulfitcellulose erreicht die Festigkeit des Leinenpapiers, ist nur weniger dehnbar. Für Gewebe sind die Fasern zu kurz, doch hofft man diesen billigen Faserstoff aus Holz durch Aenderung der Spinnmaschinen auch für die Textilindustrie noch verwendbar zu machen.

Gärungsgewerbe.

Litt.: A. Mayer, Lehre von den chemischen Fermenten 1882 — Jörgenson, Mikroorganismen der Gärungsindustrie 1891. — Hansen, Praxis der Gärungsindustrie 1890. — Zopf, Die Pilze 1890. — Migula, Die Bakterien 1891. — Schwackhöfer-Mach, Wein 1884. — Thausing, Bierbrauerei 1888. — Märcker, Spiritusindustrie 1890. — Ulbricht & Wagner, Spiritusfabrikation 1888. — Durst, Prefshefefabrikation 1888. — Bauer, Gärungstechnische Untersuchungsmethoden, 1891.

Fermente und Pilze. Gärung.

Die seit Alters übliche Bereitung von Wein und Bier beruht wesentlich auf zwei chemischen Vorgängen, der Verzuckerung der Stärke durch Diastase und der Vergärung des Zuckers durch Hefe.

Die Diastase gehört zu den Fermenten (Enzymen), leblosen organischen stickstoffhaltigen Stoffen, im Pflanzen- und Tierreich sehr verbreitet, welche wesentlichen Anteil am Stoffwechsel haben, die Nährstoffe lösen und assimilierbar machen. Sie entstehen aus Eiweifskörpern nur in der lebenden Zelle, lassen sich aus dieser abscheiden, sind aber in reinem Zustande noch nicht bekannt. Ihre eigentümliche Wirkungsweise ist eine „Hydrolyse", d. h. Spaltung kompliziert zusammengesetzter organischer Stoffe in einfachere unter Zufuhr von Wasser, wobei sie selbst nur wenig verändert werden; die hydrolytische Kraft wird durch Erhitzen auf 80^0 sowie durch manche antiseptische Stoffe vernichtet.

Die Diastase des keimenden Getreidekorns, und das ähnliche Ptyalin des Speichels lösen Stärke zu Dextrinen und Maltose; das Invertin (Invertose) der Hefe spaltet Saccharose und Maltose in die Monosaccharide; das Pepsin der Magenschleimhaut, die Peptase des Malzes und Pankreasfermente (Trypsin) lösen die Eiweifsstoffe zu Peptonen; das Emulsin der Mandeln spaltet Glycoside, z. B. das Amygdalin in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker; das Lab der Magenschleimhaut fällt Caseïn; gewisse Fermente der Pankreasdrüse verseifen die Fette. In der Regel können solche Fermentwirkungen auch durch die gewöhnlichen chemischen Agentien wie Säuren oder Basen hervorgerufen werden (Näheres s. unter Malz).

Gärung im weitesten Sinne bedeutet jede Zersetzung eines organischen Stoffs durch einen lebenden Pilz; im engeren Sinne die Zerlegung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure durch den Hefepilz. Zu den Gärungserscheinungen gehören auch „Fäulnis“ und „Verwesung“, weil dieselben nur unter Mitwirkung von Pilzen zustande kommen. Fäulnis kann man eine Zersetzung stickstoffhaltiger Stoffe nennen, wobei ohne wesentliche Mitwirkung von Sauerstoff u. a. ammoniakalische übelriechende Produkte auftreten; Verwesung die Oxydation bei reichlicher Luftzufuhr zu Kohlensäure, Wasser und Ammoniak. Gärung ohne Sauerstoff nennt man auch Spaltungs-, solche mit Sauerstoff Oxydationsgärung.

Die Gärungserreger, die Pilze, gehören zu den niedrigsten pflanzlichen Lebewesen; sie sind chlorophyllfrei und vermögen den Kohlenstoff nur aus organischen Stoffen zu assimilieren; man bezeichnet sie als Saprophyten, wenn sie auf leblosen organischen Stoffen vegetieren; als Parasiten oder Schmarotzerpilze zehren sie von anderen Lebewesen. Von den zahllosen Pilzgattungen kommen für die Gärungsgewerbe folgende in Frage:

a) die Hefepilze, Saccharomyceten, welche zu den „Sprofspilzen“ gehören und vorzugsweise die alkoholische Gärung hervorrufen;

b) die Spaltpilze, Bakterien, Schizomyceten, welche die neuere Botanik nicht zu den echten Pilzen rechnet, sondern an die Algen anschliefst, von denen sie sich aber durch den Mangel an Chlorophyll unterscheiden; sie können die mannigfachsten chemischen Zersetzungen ausführen; ebenso

c) die Schimmelpilze, welche auf feuchten organischen Stoffen gewöhnlich zuerst auftreten, dieselben als graue Ueberzüge, vom Laien „Schimmel“ genannt, bedecken und meist oxydierend, verwesend wirken.

Alkoholische Gärung.

Die Spaltung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure nach der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5.OH + CO_2$$

vollzieht in der Regel eine Hefeart, jedoch können auch Mucorarten und andere Pilze mehr oder weniger Alkohol aus Kohlenhydraten bilden. Leicht und nahezu vollständig vergären mit den echten Hefen die Monosaccharide $C_6H_{12}O_6$: Dextrose, Laevulose und Galaktose; ebenso auch Saccharose und Maltose, doch werden diese Disaccharide zunächst durch ein von den meisten Hefen erzeugtes Ferment, das Invertin, invertiert, hydrolysiert. Einige invertinfreie Hefearten können die Disaccharide nicht vergären. Milchzucker und die übrigen Kohlenhydrate, Stärke, Dextrine und Cellulose sind mit Hefen nicht direkt gärungsfähig, sondern müssen vorher hydrolysiert werden (Milchzucker vergärt mit viel Hefe sehr langsam).

Produkte der Gärung. Aufser Alkohol und Kohlensäure entstehen bei der Hefegärung aus Zucker immer 2,5 – 3,6 % Glycerin, 0,4—0,7 % Bernsteinsäure, geringe Mengen homologer Alkohole (Fuselöle), Fettsäuren, deren Ester und andere Nebenprodukte; im Mittel aus 100 Zucker nach Pasteur:

48,4 % Alkohol,
46,6 % CO_2,
3,3 % Glycerin,
0,6 % Bernsteinsäure,
1,1 % Fuselöle und Hefesubstanz (Cellulose, Fett),
100,0

so dafs nur etwa 95 % des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure zerfallen. Die Mengen der Nebenprodukte wechseln erheblich mit der Art der Hefe und mit der Zusammensetzung der Nährflüssigkeit; doch sind die Bemühungen, namentlich die Bildung der Fuselöle ganz zu vermeiden oder statt der oft sehr übelriechenden Fuselöle der Spiritusmaischen die feinen Weinfuselöle zu erhalten, bisher ziemlich erfolglos geblieben. Die Fuselöle werden durch Kulturhefen, wilde Hefen und durch Spaltpilze nicht blofs aus Zucker, sondern z. T. auch aus den Stickstoffsubstanzen der Gärflüssigkeit gebildet, und entstehen vorzugsweise bei der „Nachgärung", nachdem die Hauptmenge des Zuckers vergoren und die Hefe somit auf andere Nährstoffe angewiesen ist.

Gärungstheorien. Die Ansichten über die Ursachen und den Verlauf der alkoholischen Gärung haben sich erst in jüngster Zeit etwas geklärt. Der Entdeckung Cagniards de Latour und Schwanns, dafs die Hefe ein lebender Pilz ist (1836), folgten seit 1858 die grundlegenden Untersuchungen Pasteurs, welcher durch exakte Versuche nachwies, dafs ohne Hefe keine Gärung stattfindet, dafs die spontane Gärung des Traubensaftes unterbleibt, wenn man denselben zum Sieden erhitzt, wodurch die darin vorhandene Hefe getötet wird, und nachher vor Luftzutritt schützt, oder die zum Traubensaft hinzutretende Luft durch Baumwolle filtriert, welche die in der Luft enthaltenen Hefekeime zurückhält. Filtriert man die Luft durch Schiefsbaumwolle und löst diese nachher in Alkohol-Äther auf, so werden die Hefekeime sichtbar. Hefe entsteht ebenso wenig wie andere Organismen durch Generatio aequivoca. Die Hefe verbraucht bei ihrem Lebensprozefs Zucker und scheidet als Zersetzungsprodukte desselben Alkohol und Kohlensäure aus.

Dieser „vitalistischen" Theorie stellte Liebig 1838 und 1870 seine „mechanischen" Theorien entgegen; er suchte zu begründen, dafs der Lebensprozefs der Hefe und die Gärung in keinem direkten Zusammenhang ständen, dafs vielmehr von der Hefe ein aus Eiweifs- und Zuckermolekülen zusammengesetzter Stoff gebildet werde, welcher in der absterbenden Hefe sich zersetzend, den Anstofs zum Verfall des Zuckermoleküls gäbe, durch „Kontakt," ähnlich der Kontaktwirkung der Schwefelsäure bei der Ätherificierung des Alkohols, oder der Kontaktwirkung des Platins oder derjenigen des Braunsteins auf Wasser-



Fig. 150. Junge Hefe.

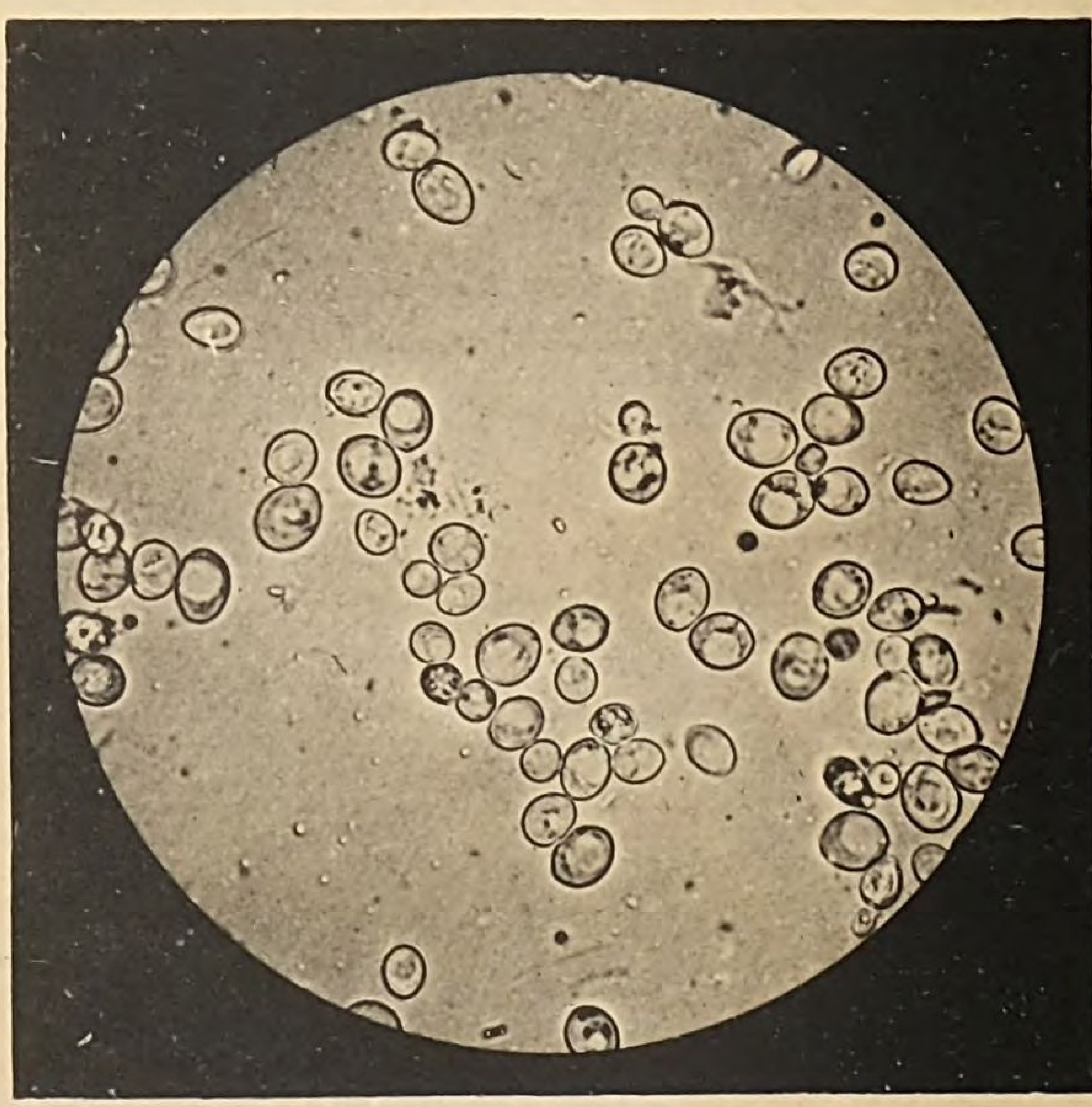


Fig. 151. Alte Hefe.

Negative von K. Kruis, Prag.

Tafel V zu Ost, Technische Chemie. 2. Aufl.

stoffsuperoxyd u. a. Indessen hat ein solcher Stoff aus der Hefe nicht isoliert werden und Gärung ohne lebende Hefe nicht ausgeführt werden können. Nur so weit hatte Liebig recht, als das Maximum der Gärung gewöhnlich erst nach Beendigung des Hauptwachstums der Hefe eintritt.

Hoppe-Seyler und Traube führen in ihren „chemischen" Gärungstheorien aus, dafs ein in der lebenden Hefezelle gebildetes Ferment die Gärung bewirke, ähnlich wie das Invertin der Hefe die Saccharose in Dextrose und Laevulose spaltet.

Auf Grund der neueren Forschungen von Pasteur, Traube, Mayer, Brefeld, Hansen u. a., welche namentlich noch die Frage behandelt haben, wie weit der Sauerstoff zur Gärung erforderlich ist, ist heute die Gärung als ein besonderer Fall der im Pflanzenreich allgemein verbreiteten intramolekularen Atmung aufzufassen. Wie lebende Pflanzentheile, z. B. süfse Früchte in sauerstofffreier Luft noch fortleben, CO_2 aushauchen und den dazu nötigen Sauerstoff ihrer Körpersubstanz (z. B. dem Zucker) entnehmen, so vermag auch die Hefe bei Luftabschlufs oder -mangel den ihr gebotenen Zucker zu CO_2 zu oxydieren, wobei gleichzeitig als Reduktionsprodukt Alkohol entsteht. Wie die Hefe in besonders hohem Grade, vermögen noch viele andere Pilze in schwächerem Mafs bei Luftabschlufs aus Zucker Alkohol zu bilden. Sie entnehmen in diesem Falle die zu ihrer Lebenstätigkeit erforderliche Energie nicht aus der normalen Oxydationswärme, sondern aus der beim Zerfall des Zuckers in Alkohol und CO_2 frei werdenden Wärme, welche nach Berthelot auf 1 kg Saccharose 217 Cal. beträgt.

Hefe, Saccharomyces. Der gewöhnliche Hefepilz der Bierwürzen und Spiritusmaischen, Bierhefe, *Saccharomyces cerevisiae* genannt, bildet einen gelblichen Schlamm von eigenem Geruch und schwach saurer Reaktion und besteht aus mikroskopischen einzelligen, rundlichen bis eiförmigen Individuen von 0,008 –0,01 mm Längsdurchmesser, Fig. 150 u. 151. Die Zellen besitzen eine celluloseähnliche Membran, gefüllt mit Zellflüssigkeit, körnigem Protoplasma und Fetttröpfchen. Der Inhalt scheidet sich mit dem Alter des Individuums in gröbere Körner und eine oder mehrere durchsichtige Partien, „Vakuolen". Die Hefe vermehrt sich in der Regel durch Sprossung, d. h. durch Bildung seitlicher Ausstülpungen, Tochterzellen, welche rasch wachsen und sich dann von der Mutterzelle loslösen. Seltener und nur unter bestimmten Bedingungen findet Vermehrung durch „Sporen" statt; im Innern der Zelle entstehen 2—4 kugelige Sporen, welche den Zellinhalt aufsaugen, die umhüllende Zellwand auflösen und frei geworden zu Hefezellen heranwachsen.

Die Hefe bedarf organischer und unorganischer Nährstoffe. Sie bedarf zum raschen Wachsen des Sauerstoffs (Lüften des Hefegutes), aber auch bei Luftabschlufs findet noch Vermehrung statt. Zur Gärung ist Sauerstoff nicht erforderlich, doch steigt die Lebhaftigkeit der Gärung mit der des Wachstums, wenngleich die Maxima beider Vorgänge nicht zusammenfallen; die Hauptgärung folgt dem Hauptwachstum. In einer

reinen Zuckerlösung kann die Hefe Gärung erregen, auch bei Luftabschlufs, aber nicht wachsen; zur Bildung neuer Körpersubstanz sind Stickstoffverbindungen erforderlich (die Hefe enthält 5—10 % N), am besten Peptone und Amide, auch Ammoniak; eine stickstoffreiche Hefe gärt lebhafter als eine stickstoffarme. Ferner sind unentbehrlich Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kali, Kalk und Magnesia. Vorzügliche Nährflüssigkeiten sind Traubensaft und Bierwürze oder künstliche Gemische, wie z. B.: 10—15 g Rohrzucker, 1 g Pepton, 0,5 g PO_4KH_2, 0,25 g SO_4Mg und 0,05 g $(PO_4)_2Ca_3$ in 100 g Wasser gelöst.

Mit Wasser auf 75° erhitzt stirbt Hefe ab, trocken verträgt sie Temperaturen über 100° und unter —100°. Gärung findet nur zwischen 0—50° statt; das Optimum des Wachstums und der Gärung liegt bei 28—34°. In Zuckerlösungen von mehr als 60 % wächst Hefe nicht mehr, Lösungen von nicht mehr als 22—25 % vergären noch vollständig. Wenn in der gärenden Flüssigkeit 10—12 Gew. % Alkohol entstanden sind, hört das Wachstum auf, wenn 14 %, auch die Gärung; stärkerer Alkohol tötet die Hefe völlig. Hefengifte sind ferner: Quecksilber-, Kupfer-, Blei- und Silbersalze; Karbolsäure, Salicylsäure, Borsäure, Schweflige Säure, Schwefelkohlenstoff, Äther, Chloroform und andere „antiseptische“ Stoffe, gegen welche die Bakterien aber meist empfindlicher sind als Hefe; ferner freie Basen und Säuren, namentlich Fettsäuren: Ameisen-, Essig- (1 %), Propion-, Butter- (0,1 %), Capronsäure u. a.; von Milch-, Wein-, Äpfelsäure wird mehr vertragen.

Verschiedene Hefenarten. Man unterscheidet Kulturhefen und wilde Hefen; die ersteren sind die in den Gärungsgewerben gezüchteten, letztere finden sich sonst in der Natur und wirken oft störend bei der Gärung. Von den gewöhnlichen Bierhefen verschieden sind die den Traubensaft vergärenden Weinhefen, *Saccharomyces ellipsoideus*, etwas kleiner und mehr elliptisch als jene. Ferner sind zu unterscheiden Unter- und Oberhefen. Die Unterhefen bewirken bei niedriger Temperatur (4—10°) die langsam verlaufende Untergärung der meisten Biere, wobei sie gröfstenteils auf dem Boden des Gärbottichs ruhen bleiben; Oberhefen dagegen vergären bei höherer Temperatur die obergärigen Biere, die Spiritusmaischen und viele Weine, die stürmischer entweichende Kohlensäure hebt die Hefe dabei gröfstenteils an die Oberfläche. Die langsam wachsenden Unterhefen bilden gewöhnlich nur Gruppen zu zwei Individuen, die Oberhefen dagegen gröfsere semmelartig zusammenhängende Kolonien.

Nachdem schon Pasteur u. a. neben den Kulturhefen verschiedene „wilde“ Hefenarten aufgefunden hatte, hat Hansen gezeigt, dafs auch die Kulturhefen Gemische verschiedener Arten sind und dafs die wilden Hefen mehr noch als Bakterien die verschiedenen Bier- und Weinkrank-

heiten verursachen. Durch Züchtung aus einem Individuum in sterilisierter Nährlösung gewinnt Hansen die reine Art; nur bei Anwendung einer einheitlichen Hefenart hat man den Verlauf der Gärung ganz in der Hand.

Hansen züchtete z. B. die reinen Arten:

1. *Carlsberger Unterhefe No. 1* } aus untergäriger Kultur-Bierhefe;
2. *Carlsberger Unterhefe No. 2* }
3. *Saccharomyces cerevisiae I*, aus obergäriger Bierhefe;
4. *Saccharomyces ellipsoideus I* } aus untergäriger wilder Hefe von Weinbeeren;
5. *Saccharomyces ellipsoideus II* }

6—8. *Saccharomyces Pastorianus I*, *II* und *III*, der Luft von Gärungsräumen entstammend.

Alle 8 Arten vergären die Monosaccharide sowie Saccharose und Maltose leicht, dagegen nicht Milchzucker. Andere Arten: *S. Marxianus* (von Weinbeeren) und *S. exiguus* (aus Bierhefe) vergären wohl Saccharose, aber nicht Maltose, sind also als Bier- und Spiritushefen nicht zu gebrauchen. *S. apiculatus* vergärt auch Saccharose nicht, weil er kein Invertin enthält. Manche Arten vergären Zuckerlösungen träge und unvollständig, einzelne (*S. membranaefaciens*) überhaupt nicht. Die Arten *S. Pastorianus I* und *III* sind Krankheitshefen, erstere erzeugt bitteren Geschmack, letztere „Hefetrübung“ des Bieres.

In den Gärungsgewerben „entarten“ die Kulturhefen mit der Zeit, und zwar um so rascher, je höher die Gärtemperatur ist und je weniger sie vor Infektionen geschützt werden. Der Spiritusbrenner, welcher die gärende Maische sich bis auf 35^0 erwärmen läfst, verdirbt dadurch seine Hefe vollständig, so dafs er in einem Nebenbetriebe für jede einzelne Gärung neue Hefe züchten mufs. Der Bierbrauer verwendet die Hefe, nachdem sie die Würze vergoren und sich dabei um das Mehrfache vermehrt hat, immer wieder zu neuen Gärungen und kann den Überschufs verkaufen; bei der niedrigen Temperatur der Untergärung kann sich die Hefe viele Generationen hindurch, oft jahrelang, hinreichend rein und gärkräftig erhalten, während die Hefe bei der Obergärung oft schon nach Wochen verdorben ist. Man hilft sich bei Störungen bisher durch öfteres Wechseln der Hefe, indem eine Brauerei von Zeit zu Zeit mit einer anderen die Hefe austauscht; auch der Spiritusbrenner mufs seiner Mutterhefe öfter gekaufte Prefshefe zusetzen, um die Art wieder aufzufrischen.

Sicherheit gegen unvorhergesehene Störungen bei der Gärung gewähren nur die Hansenschen Reinhefen, welche von vornherein nur aus einer Art bestehend, sich bei sauberem Betriebe sehr lange rein halten und jederzeit durch dieselbe Art ersetzt werden können. Für jeden einzelnen Zweck, für jedes bestimmte Bier und den örtlichen Verhältnissen entsprechend mufs aber die geeignetste Hefeart ausgewählt werden. Viele gröfsere Brauereien haben bereits Hansensche Reinhefen eingeführt, welche von den zahlreichen Lehranstalten und Versuchsstationen für Brauereiwesen bezogen und in den Hansenschen Reinzucht-

apparaten leicht in gröfserem Mafsstabe gezüchtet werden können. Auch für die Spiritusbrennereien bringt das Laboratorium der deutschen Spiritusfabrikanten in Berlin (Delbrück) Reinhefen in den Handel; und ebenso werden geeignete Reinhefen für Wein gezüchtet und verwendet.

Kahmpilz, *Mycoderma cerevisiae* und *M. vini*, ist ein Sprofspilz, welcher auf der Oberfläche von Bier und Wein bei Luftzutritt entsteht. Derselbe bildet langgestreckte Zellen, Langsprossen, oder auch wie die Schimmelpilze Mycelien. Er oxydiert Alkohol zu CO_2 und Wasser. Manche echte Saccharomyceten können dieselben Formen annehmen und dieselben Funktionen ausüben; wenn der Zucker vergoren ist, steigen einzelne Individuen an die Oberfläche, bilden hier eine „Kahmhaut“, wachsen wie diese und oxydieren den Alkohol zu CO_2 und H_2O. Wenn sie aber in eine zuckerhaltige Nährlösung getaucht werden, nehmen sie ihre normale Form und Gärthätigkeit wieder auf. Bei Mangel an Zucker können solche Saccharomyceten Eiweifsstoffe spalten, daraus Amide und Ammoniaksalze organischer Säuren bilden und sie bei Luftzutritt zu Fettsäuren oxydieren; Vorgänge, denen die Fuselöle teilweise ihre Entstehung verdanken.

Monilia candida, ist ein von Hansen auf Rissen süfser Früchte gefundener Sprofspilz, ausgezeichnet dadurch, dafs er kein Invertin enthält und trotzdem imstande ist, Saccharose und Maltose direkt zu vergären. — Die Mucorarten gehören zu den Schimmelpilzen, welche in der Regel auf der Oberfläche von Nährstoffen verästelte Mycelien treiben; taucht man aber einen Mycelfaden von *Mucor racemosus* in zuckerhaltige Nährlösung, so gliedert er sich in kugelige Sprossen („Kugelhefe“, gröfser als Hefe), welche sich durch Sprossung vermehren und Zucker vergären wie die Saccharomyceten.

Spaltpilzgärungen. Noch störender als die wilden Hefen können Spaltpilze die Gärung beeinträchtigen. Die Spaltpilze, Bakterien, Schizomyceten gehören zu den kleinsten Lebewesen, welche wir kennen, und haben sich erst in allerneuester Zeit der Forschung erschlossen. Sie sind einzellige Individuen, rundliche Kocken von 0,001 mm Durchmesser und weniger, oder Kurz- oder Langstäbchen (Bakterien, Bazillen) oder lange Fäden, oder Spirillen oder anders gestaltet. Die Stäbchen wachsen in die Länge und spalten sich durch eine Querwand in 2 neue Stäbchen, die Kokken in 2 Kugelhäften, die häufig in langen geteilten Schnüren und Ringen zusammenhängen, Fig. 152 u. 153. Unter günstigen Bedingungen können sich manche Bakterien alle halbe Stunde teilen, so dafs aus einem Individuum in 24 Stunden 280 Billionen neue entstehen würden, einen Würfel von 6 cm Seitenlänge füllend (Migula). Unter ungünstigen Lebensbedingungen treibt der Spaltpilz im Inneren eine Spore, welche gegen Hitze, Kälte und Nahrungsmangel in hohem Grade widerstandsfähig ist („Dauerspore“) und in besserer Lage wieder zu vegetativen Zellen heranwächst.

Die Spaltpilze sind überall auf der Erdoberfläche verbreitet, in der Ackerkrume, im Wasser, in der Luft; bei ihrer Kleinheit werden sie



Fig. 152. Essigsäure-Bakterien.



Fig. 153. Milchsäure-Bakterien.

Negative von K. Kruis, Prag.

Tafel VI zu Ost, Technische Chemie. 2. Aufl.

durch den Wind mit dem Staub überall hingeführt, und bemächtigen sich aller absterbenden Organismen, um, von denselben zehrend, sie in Fäulnis und Verwesung zu versetzen und ihre Bestandteile der unorganischen Natur zurückzugeben. Häufig entstehen dabei als Spaltungsprodukte der Eiweifsstoffe starke Gifte, z. B. die Leichengifte (Fäulnisalkaloide, Ptomaïne) in Leichen, oder das Tuberkulin durch die Thätigkeit der Tuberkel-Bazillen (Koch); viele Hutpilze unserer Wälder sind aus diesem Grunde giftig und ansteckende Krankheiten tödlich. Cholera, Typhus, Tuberkulose, Diphtheritis u. a. werden durch pathogene Bakterien hervorgerufen und verbreitet. Manche Bakterien erzeugen Farbstoffe, z. B. der Hostienpilz und der Pilz der blauen Milch; manche phosphorescieren im Dunkeln; andere oxydieren die stickstoffhaltigen Bestandteile der Ackerkrume zu Salpetersäure (Salpeterfermente).

Die Bakterien bedürfen derselben organischen und mineralischen Nährstoffe wie die Hefepilze und auch einer ähnlichen Temperatur, doch können sie sich den äufseren Lebensbedingungen meist noch besser anpassen und sehr verschiedene chemische Zersetzungen ausführen. Manche bedürfen des Sauerstoffs, andere nicht, viele können sowohl mit wie ohne Sauerstoff wachsen und Spaltungs- und Oxydationsgärungen erregen. Wie bei den Hefen ist auch bei den Bakterien die Art konstant, doch kann durch Züchtung z. B. bei pathogenen Bakterien der pathogene Charakter abgeschwächt und umgekehrt wieder hergestellt werden (Impfen gegen Schutzpocken und Tollwut).

Die Bakterien sind gegen freie Säuren und manche antiseptische Stoffe: Salicylsäure, SO_2, $HgCl_2$, Flufssäure u. a. viel empfindlicher als Hefe; gegen Wärme und Kälte aber meist unempfindlicher, so dafs „Pasteurisieren" nicht immer sicheren Erfolg hat. Nach Koch werden sie sämtlich, auch die beständigsten Sporen, durch anhaltendes Erhitzen in strömendem Dampf von 100° getötet.

Essigsäuregärung. Die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure: $CH_3 . CH_2 . OH + 2O = CH_3 . COOH + H_2O$, wird durch den Essigpilz, *Micrococcus aceti*, *Bacillus aceticus*, Fig. 152, vermittelt. Vielleicht besitzen noch andere Bakterien die gleiche Fähigkeit. Verdünnte alkoholische Flüssigkeiten mit nicht mehr als 10% Alkohol, welche gleichzeitig stickstoffhaltige und mineralische Nährstoffe enthalten, z. B. Bier und Wein, überziehen sich zunächst mit einer Kahmhaut, welcher sich, sobald durch diese der Alkoholgehalt auf das nötige Mafs vermindert ist, Essigsäurebazillen beigesellen, rasch zu einer dicken Pilzdecke (Essigmutter) wachsend. Bei der Schnellessigfabrikation wird der Essigpilz auf Buchenholzspänen gezüchtet. Auch auf Fruchtsäften erscheint der Essigpilz, sobald Schimmelpilze zuvor aus dem Zucker etwas Alkohol erzeugt haben.

Der Essigpilz erscheint in der Regel in kurzen Stäbchen oder rundlichen Kokken, von 0,001—0,003 mm Durchm., oft zu Fäden und Ringen gereiht, ge-

deiht am besten bei Temperaturen von 18—25° C, und in essigsauren Flüssigkeiten, in welchen andere Bakterien schwer fortkommen, ist aber gegen andere Säuren sehr empfindlich und bedarf unbedingt des Sauerstoffs (Oxydationsgärung). Kleine Mengen Essigsäure und Spuren Aldehyd — dieses vielleicht als Zwischenprodukt ebenfalls vom Essigpilz erzeugt — entstehen bei jeder alkoholischen Gärung, gröfsere Mengen aber nur bei mangelhaftem Betriebe, bei zu reichlichem Luftzutritt, zu hoher Temperatur und Unsauberkeit. Durch längeres Erhitzen auf 70—80° wird der Essigpilz getötet.

Milchsäuregärung. Die Fähigkeit, Zucker in Milchsäure zu spalten: $C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_4(OH).COOH$, besitzen mehrere Bakterien, z. B. *Bacillus acidi lactici*, Fig. 153. Er verursacht das Sauerwerden der Milch, findet sich auf Früchten, Obst, Getreidekörnern, Malz, und gelangt in die Bierwürzen und Getreidemaischen, in denen er bei genügender Temperatur (Optimum 30—40°) rasch wächst und die Maischen säuert; bei 50°, wo andere Spaltpilze schwer fortkommen, erhält man am leichtesten Reinkulturen. Sauerstoff begünstigt seine Entwickelung. Da die erzeugte Milchsäure die weitere Entwickelung des Pilzes bald hemmt, entsteht in der Milch nur 1 % Säure; erst nach Zusatz von CO_3Ca wird aller Milchzucker in Milchsäure umgewandelt. Der Milchsäurepilz ist ein vortreffliches Schutzmittel für Hefe gegen schädlichere Spaltpilze; man züchtet die Hefe in den Spiritusbrennereien allgemein in schwach milchsauren Hefemaischen, in denen die Hefe gut gedeiht, andere Spaltpilze aber, namentlich der schädliche Buttersäurepilz nicht zu vegetieren vermögen. Milchsäurebakterien säuern auch (im Sauerteig) das Brot, die Weizenmaische bei der Gewinnung der Weizenstärke, z. T. auch die sauren Gurken, das Sauerkraut etc.

Der Milchsäurebazillus der Spiritusmaischen bildet Kurzstäbchen, zumeist zu zweien zusammenhängend, wie Fig. 153 zeigt.

Bei der Buttersäuregärung geht Milchsäure, vielleicht auch unmittelbar Zucker, unter Entwickelung von CO_2 und H in normale Buttersäure über: $2\,C_3H_6O_3 = C_3H_7.COOH + 2\,CO_2 + 4\,H$. Mehrere Buttersäurepilze: *Bacillus butyricus, Clostridium butyricum, Bacillus amylobacter* finden sich auf Früchten, beteiligen sich an der Säuerung des Sauerkrauts, der sauren Gurken, der Rübenschnitzel, der Treber und der Schlempe, sind reichlich im reifenden Käse enthalten, vermögen Cellulose zu lösen (*B. amylobacter*), erzeugen die Nafsfäule der Kartoffel und sind beim Rotten des Flachses thätig. In den Gärungsgewerben sind Buttersäurepilze sehr gefürchtet, weil sie durch die erzeugte Buttersäure, schon durch 0,1 %, das Hefewachstum unterdrücken. Der *Bacillus butyricus* bildet schlanke Stäbchen, welche bei Sporenbildung an einem Ende keulenförmig anschwellen; er bedarf nicht des Sauerstoffs und gedeiht am besten bei 40°.

Bei der schleimigen Gärung entsteht aus Zucker Dextran (Gärungsgummi), durch Reduktion auch Mannit $C_6H_{14}O_6$. Der Pilz, „Froschlaichpilz" genannt, tritt zuweilen in verdorbenen Rübensäften auf und erzeugt in denselben in wenigen Stunden dicke froschlaichartige Schleimmassen, welche die Pilzkokken umlagern und die ganze Flüssigkeit gestehen machen. — Ähnliche Schleimpilze bewirken das Zäh- und Langwerden des Weines und Bieres, wobei gleichzeitig übele Geschmackstoffe auftreten.

Andere Wein- und Bierkrankheiten, z. B. das Umschlagen des Weines, das Bitterwerden desselben, haben ihre Ursache auch in Bakterienwirkung — soweit nicht wilde Hefen in Frage kommen (S. 419) —. Die Kephirkörner enthalten neben Saccharomyceten den *Bacillus Caucasicus*, welcher den Milchzucker in gärungsfähigen Zucker umsetzt und Milchsäure bildet. Die Salpeterfermente der Ackerkrume oxydieren organische Stickstoffsubstanzen und Ammoniak zu Salpetersäure. Die Salpetersäuregärung der Rübenmelassen besteht in einer Entwickelung von Stickoxyd und hat vermutich ihre Ursache in der Reduktion von Nitraten durch nasc. Wasserstoff, welcher von Buttersäure- und anderen Bakterien gebildet wird. Gewisse Spaltpilze vergären das Glycerin, welches gegen Hefe ziemlich beständig ist, zu Äthylalkohl, Buttersäure und anderen Produkten.

Die Schimmelpilze gehören zu den „echten“ Pilzen, sie wachsen aus Sporen zu Fäden durch Spitzenwachstum, hinten stets Einzelindividuen durch Querwände abgliedernd; die Fäden bilden lange verfilzte und viel verschlungene „Mycelien“. Schimmelpilze siedeln sich in der Regel zuerst auf Früchten, feuchtem Getreide, Brotresten, auf Holz und feuchten Wänden an, graue, grünliche oder bläuliche Vegetationen bildend, und den eigentümlichen Schimmelgeruch entwickelnd. Sie gedeihen besonders in schlecht ventilierten, feuchten, dumpfen Räumen, bedürfen meist des Sauerstoffs und wirken oxydierend („verwesend“). Sehr verbreitet sind die Pinselschimmel *Penicillium glaucum* und *Aspergillus*, welche z. B. Zucker zu CO_2 oder auch zu Oxalsäure und anderen Säuren, namentlich bei Gegenwart von Carbonaten, oxydieren, Rohrzucker und Stärke hydrolysieren, Eiweifsstoffe peptonisieren oder Farbstoffe erzeugen (*Asperg. niger*). *Aspergillus oryzae* wird in Japan bei der Herstellung von Reiswein statt Malz benutzt.

Die Schimmel- und andere Pilze sind, obwohl meist nicht bösartig, doch Feinde der Gärungsgewerbe, können Zucker zerstören und die Hefe beeinträchtigen; ihr Auftreten zeugt stets von Mangel an Sauberkeit und grober Nachlässigkeit im Betriebe.

Wein.

Wein ist das aus Traubensaft durch alkoholische Gärung bereitete Getränk. Die Gärung des Traubensaftes erfolgt ohne weiteres Zuthun, sie erfordert keine besonderen schwierigeren Manipulationen und komplizierte Apparate, wie die Bier- und Spiritusfabrikation. Die Hauptrolle bei der Weinbereitung spielt die Kultur der Rebe; die Art der Rebe, die Beschaffenheit des Bodens, die Lage und die Witterungsverhältnisse des Weinlandes haben gröfseren Einflufs auf die Beschaffenheit des Weines, als seine Bereitung aus dem Traubensaft.

Die Kultur der Rebe, *vitis vinifera,* und die Weinbereitung sind uralt. Woher die Rebe stammt, ist nicht mit Sicherheit bekannt; sie wächst wild in Europa, Asien und Amerika, und wird in allen fünf Weltteilen angebaut. Sie gedeiht am besten in der wärmeren gemäfsigten Zone, in den Tropen in gröfserer Höhe; sie bedarf mäfsiger Feuchtigkeit und während der Reife viel Sonnenschein zur Bildung des Zuckers; sie liebt einen warmen lockeren, kali- und phosphorreichen Boden, besonders verwittertes Feldspatgestein und vulkanischen Untergrund. An der Spitze der Weinbau treibenden Länder steht Frankreich; es erzeugte 1890, und ebenso im Mittel der letzten 10 Jahre 30 Mill. hl auf 1,9 Mill. ha Fläche (1875: 83 Mill. hl); nächstdem folgen Italien und Spanien, Österreich-Ungarn. Deutschland erzeugte 1890 $4^1/_2$ Mill. hl auf 100000 ha. — Kleinasien erzeugt mit seiner erheblichen Rebenkultur vorzugsweise Rosinen.

Neben den reinen Naturweinen kommen grofse Mengen durch Kunst verbesserte Weine und blofse Kunstweine in den Handel, namentlich deckt Frankreich seinen grofsen Ausfall an Naturerzeugnis durch Herstellung von Tresterweinen und dergl. mittels Zucker und Alkohol; 1890 verbrauchte Frankreichs Weinindustrie 33000 t Zucker. Auch in Deutschland hat das neue Weingesetz von 1892 den Zusatz von reinem Zucker gestattet (s. S. 430). Alkohol wird namentlich in Spanien den schweren Exportweinen in grofsen Mengen zugesetzt.

Der Weinbau Frankreichs ist sehr zurückgegangen, seitdem die Reblaus, *Phylloxera vastatrix*, die französischen Weinberge verwüstet hat; doch sucht man den Ausfall durch Neupflanzungen mit amerikanischen Reben zu decken. Ebenso ist Ungarns Weinbau durch die Reblaus zum grofsen Teil vernichtet, während Deutschland bisher weniger geschädigt ist. Sie lebte schon lange auf amerikanischen Reben, ohne diese zu zerstören; sie wurde von Amerika eingeschleppt und ist den europäischen Reben verderblich. Sie tritt, dem blofsen Auge kaum sichtbar, an den Wurzeln, Stämmen und Blättern auf, unter und über der Erde, in verschiedenen Formen, z. T. auch geflügelt. Die befallenen Weinberge müssen vernichtet werden, unter Entschädigung des Besitzers durch den Staat; die Stöcke werden verbrannt, der Boden wird mit Erdöl und Schwefelkohlenstoff begossen, welche das Insekt töten; ein sicheres Mittel, dieses zu vernichten, ohne den Weinstock zu schädigen, ist noch nicht gefunden. Gute Erfolge hat die Beaufsichtigung des Verkehrs mit Reben nach den Beschlüssen einer internationalen Reblauskommission gehabt. — Andere Rebenfeinde sind z. B. der die Traubenkrankheit hervorrufende Pilz *Oïdium Tuckeri*, und der Meltau, welche man durch Schwefeln bekämpft; auch der Sauerwurm, welcher in die wachsenden Beerchen eindringt und durch deren Verletzung Fäulnis bewirkt.

Die Traube des Weinstocks besteht aus Traubenstiel, Traubenkamm, Beerenstielchen (zusammen „Kämme“ genannt) und Beeren; an der Beere

unterscheidet man Hülse oder Schale, Saft und Kern. Für die Zusammensetzung des Weines ist nicht nur diejenige des Beerensaftes, sondern auch je nach der Art der Weinbereitung mehr oder weniger diejenige der übrigen Traubenteile von Einfluſs. Der Beerensaft macht etwa 94—97 % vom Gewicht der Beere, 85 % von dem der Traube aus, und enthält 10—30 %, gewöhnlich 17—22 % Zucker, Dextrose und Laevulose, daneben Spuren von Inosit. Von Säuren enthält der Saft viel Weinsäure, und zwar gröſstenteils als Kaliumbitartrat, 0,5—0,9 %; von freien Säuren wiegt in der Regel Äpfelsäure vor, neben Weinsäure, wenig Buttersäure u. a. Die Menge der Eiweiſsstoffe schwankt zwischen 0,2—0,8 %. Stickstofffreie Stoffe sind Pectin und Pflanzenschleim. Die Asche, 0,3—0,5 %, enthält 60—72 % Kali, 8—26 % P_2O_5, 3,6—11 % SO_3, Na_2O, MgO, CaO, HCl. Häufig enthält der Saft schon kleine Mengen von Bouquetstoffen fertig gebildet (s. u.).

Die Beerenhülsen, namentlich die blauen und roten, sind reich an Gerbsäure, 1—1½ %; der Beereninhalt ist frei von Gerbstoff. In den Beerenhülsen findet sich ebenfalls ausschlieſslich der Farbstoff der roten und blauen Beeren. Die Kämme enthalten viel Gerbstoff, auch etwas Weinstein, aber fast gar keinen Zucker; durch Vergären des Mostes über den Kämmen erhält der Wein leicht einen herben und unangenehmen Beigeschmack, von viel Gerbstoff und Zersetzungsprodukten des Chlorophylls. Die Traubenkerne enthalten 4—6 % Gerbsäure und 10—18 % fettes Öl, das Traubenkernöl.

Die Bildung des Zuckers findet in den Blättern statt, von wo er mit dem Saft in die Beeren wandert. So lange die Beeren hart sind (von Pectinstoffen), ist der Gehalt an Zucker sehr gering, der an freier Äpfelsäure und Weinsäure sehr erheblich. Mit dem Weichwerden, Ende August, nimmt der Zucker erheblich zu, anfangs entsteht fast nur Dextrose, später mehr Laevulose, so daſs zur Zeit der Lese beide in ungefähr gleichen Mengen vorhanden sind (Mach). Die Säure nimmt ab, und zwar verschwindet die Äpfelsäure geradezu fast ganz, während die Weinsäure nicht zerstört, sondern mehr und mehr an Kali gebunden und in Kaliumbitartrat umgewandelt wird.

Die Lese findet statt, wenn der Zuckergehalt am gröſsten ist, Ende Oktober und Anfang November; in der geschnittenen Traube nimmt der Zucker wieder ab, durch Atmung, doch steigt der relative Zuckergehalt der Traube infolge von Wasserverdunstung. Die verletzten Beeren müssen entfernt werden, weil in den Öffnungen sich Schimmelpilze, Kuhnen, Hefe, Essigpilze etc. angesiedelt haben und Nebengärungen erzeugen. Nur die „Edelfäule“, das Befallen der unverletzten Beere durch den Traubenschimmel, ist in der Regel erwünscht, obgleich dabei Zucker zerstört wird, weil dieser Pilz ein angenehmes Bouquet erzeugt.

Gewinnung des Mostes. Die Beeren werden geöffnet und ausgepreſst; der ausgepreſste Saft heiſst Most. Das Öffnen der Beeren oder das „Maischen“ geschieht durch hölzerne Rührer, durch Treten, oder in Traubenmühlen durch zwei Walzen von Holz. Für Rotwein, wo diese Maische unmittelbar zur Gärung gelangt, werden in der Regel die Beeren vor dem

Maischen von den Stielen durch „Abbeeren“ getrennt zur Fernhaltung der Geschmackstoffe der Stiele. Die Maische, aus welcher schon viel Saft ausgelaufen ist, wird alsdann — für Weifswein — geprefst, gekeltert; dazu dienen durchbrochene Prefskörbe von hartem Holz, in welche die Maische eingefüllt und mittels einer darin befindlichen Hebel- oder Spindelpresse ausgeprefst wird. Je rascher nach der Lese das Pressen erfolgt, um so besser wird der Wein; der beim Maischen abgelaufene erste Saft ist besser als der Prefssaft. — Der Saft für Rotwein wird erst nach der ersten Gärung geprefst, damit der Farbstoff der Hülsen in den Wein übergeht; dabei werden auch Gerbstoffe aus den Hülsen aufgenommen. Blaue, vor der Gärung geprefste Beeren geben Weifswein.

Man gewinnt 60—90 % Most aus den Trauben; den Gehalt des Mostes an Zucker ermittelt man mit Aräometern, Mostwagen. Die Prefsrückstände heifsen Treber; über ihre Verwertung s. S. 432.

Gärung des Mostes. Beim Stehen beginnt der Most schon nach wenigen Stunden sich zu trüben und zu gären, infolge der Entwickelung der Hefekeime, welche auf den Beeren und Kämmen und in der Luft vorhanden sind, und sich in dem an Eiweifs und sonstigen Hefenährstoffen reichen Most rasch vermehren. Die Gärung verläuft in den südlichen Ländern meist als Obergärung, bei 15—30°; am Rhein zuweilen als Untergärung bei 10—12° im Keller. Je höher die Temperatur ist, um so stürmischer ist die Gärung; bei zu niedriger Temperatur bleibt Zucker unvergoren, und giebt zu immer neu auftretenden Nachgärungen Veranlassung. Bei gemäfsigter Temperatur verläuft der Prozefs gleichmäfsig und am glattesten, auch geben 100 Teile vergorener Zucker etwas mehr Alkohol, als bei hoher Temperatur, wo reichlicher Nebenprodukte der Gärung, z. B. Weinfuselöle, auftreten. Die Hefe besteht aus verschiedenen Arten „Weinhefe“, *Saccharomyces ellipsoideus;* im Anfang der Gärung herrscht *S. apiculatus* vor. Bakterien kommen in der Regel in dem sauren Moste nicht zur Entwickelung, nur der Essigpilz bei zu reichlichem Luftzutritt. Die auf den Beeren vorhandenen Schimmelpilze werden durch die rasch wachsende Hefe unterdrückt. — Neuerdings haben sich auch Weinhefe-Reinkulturen eingeführt, welche dem Most zugesetzt werden; die wilden Hefen kommen dann nicht zur Entwickelung.

Die Gärung verläuft in zwei Abschnitten, als Hauptgärung und als Nachgärung. Die Hauptgärung dauert 3—14 Tage und länger. Als Gärgefäfse dienen in der Regel (am Rhein für Weifswein) grofse Stückfässer von 12 hl und mehr Inhalt, deren Spund offen bleibt; oft sucht man den Luftzutritt ganz zu vermeiden durch einen hydraulischen Verschlufs, oft zieht man ein Gärenlassen in offenen Kufen vor. Eine nicht allzu beschränkte Zufuhr von Luft bei Beginn der Gärung ist jedenfalls zweckdienlich, um eine reichliche Vermehrung der Hefe und die Aufnahme der das Reifen des Weines verzögernden Eiweifsstoffe aus dem Most, durch die Hefe, zu fördern. Zu reichlicher Zutritt von Luft bewirkt Essigsäurebildung. Der Rotwein vergärt anfangs stets mit den Kämmen; die aufsteigende Kohlensäure zieht die Kämme nach oben, wo sie einen „Hut“ bilden; damit dieser nicht, aus der Flüssigkeit herausragend, sauer wird, wird er durch einen Lattenboden unter der Oberfläche festgehalten. Der halb vergorene Wein wird als „Federweifser“ Anfang November

am Rhein viel getrunken; auch der Most selbst ist ein beliebtes Getränk; beide sind nicht haltbar und nicht transportfähig.

Nachgärung, stille Gärung, Jungweingärung. Wenn die erste stürmische Entwickelung der Kohlensäure vorüber ist, folgt eine gemäfsigte, weniger geräuschvolle Nachgärung des Jungweins, die bis in den Anfang des neuen Jahres hinein dauert; je niedriger die Temperatur, um so länger. Dazu bleibt der Weifswein in den ersten Gärgefäfsen, die man nur mit Jungwein bis oben nachfüllt; der Rotwein wird von den Trestern in andere Fässer abgezogen. Während der Nachgärung setzt sich „Fafsgeläger" am Boden des Fasses ab, wesentlich Hefe und Weinstein; der letztere krystallisiert aus der Flüssigkeit allmählich aus, je mehr sie an Alkohol reicher wird. — Will man einen Teil des Zuckers im Wein unvergoren erhalten, so unterbricht man die Gärung durch Zusatz von Alkohol oder durch Abziehen in stark geschwefelte andere Fässer.

Lagern und Reifen. Wenn der Jungwein fast keinen Zucker mehr enthält und sich geklärt hat, wird er vom Fafsgeläger in gröfsere Lagerfässer, am besten von Eichenholz, abgezogen und mit verschlossenem Spund in kühlen Lagerkellern gelagert. Er ist jetzt noch nicht trinkbar und nicht flaschenreif; er erleidet beim Lagern eine Reihe von Veränderungen, welche gröfstenteils auf Oxydationsvorgänge zurückzuführen sind. Durch die poröse Holzwand des Fasses dringt Sauerstoff nach innen und gleichzeitig verdunstet Flüssigkeit, namentlich Alkohol, nach aufsen; der Wein „schwindet", es bildet sich ein Luftraum über der Flüssigkeit, den man durch häufiges Nachfüllen in engen Grenzen halten mufs, sonst siedeln sich Spaltpilze im Weine an. Je kleiner das Fafs, je gröfser also die Oberfläche zum Inhalt, desto stärker die Sauerstoffaufnahme und der Schwund. Noch mehr wird die Oxydation und das Reifen beschleunigt durch öfteres Umfüllen des Weines in andere Fässer. Vollkommen undurchlässige Fässer von Cement oder Glas sind zum Lagern nicht geeignet.

Bei dem Lagern werden die Eiweifsstoffe oxydiert und ausgefällt, ein flaschenreifer Wein darf sich nach dem Abziehen nicht mehr trüben; ferner werden die Farbstoffe verändert, Weifswein wird dunkeler, Rotwein etwas heller; Gerbstoffe, bezw. deren Zersetzungsprodukte, scheiden sich aus, etwas von dem Weinfarbstoff mit niederschlagend.

Vor allem kommt der Geschmack des Weines zur Entwickelung. Schon während der Haupt- und Nachgärung haben sich die Fuselöle und Fettsäuren gebildet; diese verbinden sich während des Lagerns zu angenehm riechenden und schmeckenden Estern, die einzelnen Geschmackstoffe verschmelzen mit einander, so dafs sie nach längerem Lagern einzeln nicht mehr herauszuschmecken sind. Gewöhnlich ist der Wein nach 1—2 Jahren, oft erst später, reif; die Zeit der Reife ist für die verschiedenen Traubensorten verschieden. War die Jungweingärung, infolge zu niedriger Temperatur, nicht zu genügender Entwickelung gekommen, so kann das Reifen sehr verzögert werden. Zuweilen findet im Frühjahr ein „Steigen" des lagernden Weines statt, welches von Entwickelung gelöster Kohlensäure durch die höhere Temperatur, oder von Spaltpilzgärungen herrühren kann.

Zu einer bestimmten Zeit steht der Wein auf dem Höhepunkt seiner Entwickelung. Bei längerem Lagern altert er und verliert wieder an Wohl-

geschmack. Die Ester nehmen zu, der Alkohol nimmt ab, teils durch Verdunstung, teils durch Oxydation zu Essigsäure; Extraktivstoffe und Weinstein nehmen ab; sehr alter Wein schmeckt ölig, sauer und medizinartig.

Klären oder Schönen. Um zur Beschleunigung des Reifens das Abziehen öfter wiederholen zu können, wird die jedesmal gebildete Trübung durch künstliche Klärmittel zum Absitzen gebracht. Solche Mittel sind: Hausenblase, Gelatine (Leim), auch Eiweifs, Blut und Milch, welche mit der Gerbsäure des Weines Fällungen erzeugen. Ein Überschufs ist sorgfältig zu vermeiden; an Gerbsäure armen Weifsweinen wird oft auch diese zugesetzt. In Spanien und am Rhein benutzt man auch „Klärerde“, einen lösliche Kieselsäure enthaltenden Kaolin, welcher mit dem sauren Wein Kieselgallerte abscheidet. Durch diese Niederschläge werden die feinen trübenden Stoffe mit ausgefällt. Auch Filtrieren hat sich in vielen Fällen bewährt. In Frankreich dient seit lange zum Klären Gips, den man auch oft schon dem Most beimischt; derselbe erhöht gleichzeitig bei Rotweinen die Farbe und zerlegt einen Teil des Weinsteins unter Fällung von weinsaurem Kalk und Bildung von Kaliumbisulfat. Da dies Salz, sowie der gelöst bleibende Gips dem Organismus nachteilig sind, ist das Gipsen des Weines jetzt verboten.

Die Weinkrankheiten rühren meistens von der Entwickelung fremder Pilze, namentlich von Spaltpilzen, her, welche sich bei Anwendung kranker Trauben und durch Nachlässigkeit bei der Fabrikation, namentlich bei zu hoher Temperatur und zu starkem Schwund der Lagerfässer im Wein ansiedeln können. Das Sauerwerden des Weins entsteht durch den Essigpilz, der in nicht zu alkoholreichen Weinen bei zu reichlichem Luftzutritt auftritt; etwas Essigsäure findet sich in jedem Wein. Vorher treten in der Regel Kahmpilze (Kuhnen) als Haut auf dem Wein auf, welche den Alkohol zu Kohlensäure und Wasser oxydieren, und, wenn in gröfseren Mengen auftretend, fremde Geschmackstoffe erzeugen. Eine sehr gefürchtete Weinkrankheit ist das Umschlagen, welche namentlich Rotweine aus gefaulten Trauben in warmer Jahreszeit befällt; sie ist ein Fäulnisprozefs, hervorgerufen durch einen dem Milchsäureferment äufserlich ähnlichen Spaltpilz, und kann den Wein in kurzer Zeit vollständig verderben. Das Zäh- oder Langwerden, bestehend in Bildung von Mannit, Dextran und Pflanzenschleim aus Zucker durch schleimige Gärung, tritt bei Weifsweinen zuweilen ein. Das Bitterwerden des Rotweins rührt ebenfalls von Pilzen her. Durch Einwirkung von Luft kann Weifswein braun werden. Das Schwarzwerden rührt von gerbsaurem Eisen her und kann durch Klären beseitigt werden. Schwefelwasserstoff im Wein („Böckser“) entsteht durch Reduktion von Sulfaten und durch Fäulnis von Hefe oder anderen Eiweifskörpern; man entfernt ihn durch öfteres Abzapfen des Weines, oder durch vorsichtiges Behandeln mit Schwefliger Säure; Fällung mit Bleisalzen ist natürlich verwerflich. Fafs- und Schimmelgeruch und -geschmack verhindert man durch sorgfältige Reinigung der Fässer.

Haltbarmachen. Alle durch Pilze hervorgerufene Weinkrankheiten sind im Beginn in der Regel zu heilen durch Pasteurisieren, durch Abziehen in geschwefelte Fässer, durch Zusatz von Salicylsäure oder anderen antiseptischen Stoffen, Erniedrigung der Temperatur, auch

durch Einleiten einer neuen Gärung nach Zusatz von Zucker. Das von Pasteur, auf Grund seiner Entdeckung der Ursache der Gärung und der Weinkrankheiten, eingeführte Erwärmen des Weines auf 60°, das Pasteurisieren, erhöht die Haltbarkeit desselben aufserordentlich, so dafs man ihn in grofse Fernen, auch in die Tropen verschicken kann. Obgleich nicht sämtliche Spaltpilze bei 60° getötet werden — in alkoholischer Flüssigkeit leichter als in wässriger, — so genügt in der Regel diese Temperatur bei Weinkrankheiten. Die Beschaffenheit des Weines wird wenig oder nicht geändert, auch die Blume bleibt erhalten, wenn nicht zu hoch und zu lange erhitzt wird; das Reifen wird beschleunigt. Das Pasteurisieren von Flaschenweinen ist am einfachsten und sichersten. Fafswein läfst man durch Schlangenrohre, welche in heifsem Wasser liegen, laufen, und kühlt sofort wieder ab; Luft ist dabei möglichst fernzuhalten.

Allgemein üblich ist das Schwefeln der Fässer, d. h. das Verbrennen von Schwefel darin, vor dem Füllen, auch Ausschwenken mit einer Lösung von Bisulfit. Schwaches Schwefeln ist nicht zu beanstanden, nur darf der Wein erst getrunken werden, wenn die Schweflige Säure oxydiert bezw. verdunstet ist; Schweflige Säure verursacht heftiges Kopfweh. Salicylsäure macht in sehr geringen Mengen, 5—10 g für 1 hl, den Wein, namentlich auch für den Export, lange haltbar; sie besitzt in dieser grofsen Verdünnung kaum Geschmack und scheint der Gesundheit nicht schädlich zu sein; sie ist jedoch, ebenso wie Borsäure, in Deutschland und Frankreich im Wein verboten (in Frankreich überhaupt in allen Nahrungs- und Genufsmitteln).

Weinverbesserungen. Allgemein üblich bei Weinproduzenten und -händlern ist das Verschneiden, die „Coupage" des Mostes und des Weines. Nur die edelsten Mostsorten werden ganz unvermischt vergoren; für die gewöhnlichen Tischweine werden mehrere Sorten Most oder Jungweine vermischt, „verschnitten", saure mit süfsen, leere mit vollen, bouquetarme mit bouquetreichen. Andere Weinverbesserungen zielen dahin, schlechten, namentlich sauren Most oder Wein durch künstliche Zusätze, namentlich Zucker oder Alkohol, zu verbessern und dadurch das in schlechten Weinjahren ungünstige Verhältnis zwischen Zucker bezw. Alkohol und Säure auf das normale Mafs zu bringen. Man unterscheidet Methoden mit und solche ohne Vermehrung des ursprünglichen Mostvolums.

a) Ohne Volumvermehrung. Bei dem Chaptalisieren (Chaptal 1800), welches bei Burgunder viel angewendet wird, stumpft man die freie Säure des Mostes, wenn dieselbe mehr als 0,6 % beträgt, mit Marmorpulver oder gefälltem reinem CO_3Ca ab, und setzt Rohrzucker bis zum Normalzuckergehalt hinzu. Diese Behandlung ist überall gestattet. Nach

Liebig ist statt Marmor auch Kaliumkarbonat oder neutrales weinsaures Kali zur Entsäuerung anzuwenden, welche schwer löslichen Weinstein bilden. — Eine andere Bedeutung hat der Zusatz von Rohrzucker zu Süfsweinen, wie Tockayer; hier vergärt der nach beendigter Gärung zugesetzte Zucker nicht und macht den Wein süfs und haltbar. Eine blofse Vermehrung des Alkoholgehaltes, das „Alkoholisieren“, „vinage“, geschieht in Frankreich, namentlich aber in Spanien und Portugal bei den schweren, sehr haltbaren Exportweinen (Portwein, Madeira) bis zu einem Alkoholgehalt von 20—24 %; dazu dient viel deutscher „Weinsprit“. In Deutschland darf höchstens 1 Vol. % Alkohol zugesetzt werden.

b) Mit Volumvermehrung. Gallisieren (nach Gall). Das als normal angenommene Verhältnis zwischen Säure und Zucker wird bei saurem Most hergestellt durch Verdünnen desselben mit Wasser bis zum normalen Säuregehalt, und Zusatz von Zucker. Um z. B. aus einem Most mit 10 % Zucker und 1 % Säure besseren mit 20 % Zucker und $\frac{1}{2}$ % Säure herzustellen, hat man auf 100 Most 70 Wasser und 30 Zucker zuzusetzen, denn:

	100 Most	mit	10 Zucker	und	1 Säure	
	70 Wasser	„	—	„	—	„
	30 Zucker	„	30	„	—	„
geben	200 Most	mit	40 Zucker	und	1 Säure	

Dabei wird auf die übrigen Bestandteile des Mostes keine Rücksicht genommen; die gallisierten Weine sind arm an Extrakt, Salzen, Blume u. s. w. und deshalb wenig fein. — Das neue deutsche Weingesetz gestattet den Zusatz von reinem Rohr-, Invert- und Dextrosezucker; und den von Wasser soweit, als dadurch die Extrakt- und Mineralbestandteile nicht unter das übliche Mafs eines reinen Naturweines verdünnt werden, ohne dafs dieser Zusatz angegeben zu werden braucht (deklarationsfrei).

Kunstweine im eigentlichen Sinne sind Weine, welche nicht als Weine schlechthin, sondern nur als „Tresterwein“, „Hefenwein“, „Kunstwein“ etc. feilgehalten werden dürfen. Nach Pétiot werden die nach dem Pressen zurückbleibenden Trester, welche noch reich an Zucker, Bouquetstoffen, Farbstoff und Gerbstoff sind, zur Herstellung von Wein nutzbar gemacht dadurch, dafs man Zuckerwasser über denselben vergären läfst. Solche „Tresterweine“, „Nachweine“, „petiotisierte“ Weine sind, wenn reiner Zucker angewandt wird, und die Trester nicht durch Lagern verdorben waren, angenehm und rein von Geschmack, auch bouquetreich, weniger sauer und extrakthaltig, sehr haltbar und natürlich sehr billig. Die Herstellung der Tresterweine ist in Frankreich sehr verbreitet, die meisten billigen Bordeauxweine und Weine für den eigenen Hausbedarf werden durch ein- bis fünfmalige Aufgüsse auf Trester hergestellt. Solche Weine dürfen in Frankreich wie in Deutschland nur

unter ihrem wahren Namen verkauft werden. Dasselbe gilt von Weinen, welche aus Zuckerwasser und Weinhefe, oder welche mit Hülfe von Rosinen oder Korinthen, oder mit Bouquetstoffen, oder Gummi oder anderen Extraktstoffen (aufser Zucker und Klärmitteln) hergestellt werden.

Überhaupt verboten für alle Weine sind unreiner Spiritus, gewöhnlicher Stärkezucker, Glycerin, Kermesbeeren, Teerfarbstoffe, Salicylsäure, Borsäure, Aluminium-, Barium-, Strontium- und Magnesiumverbindungen; für Rotweine mehr als 2 g SO_4K_2 im l.

Zusammensetzung des Weines. Chemische Analyse. — 1. Alkohol. Reine Naturweine enthalten im Mittel 9—12%, selten über 15—16% Alkohol, die südländischen Exportweine z. B. Portwein 20—24%, geringe Landweine 6—9%. Man bestimmt den Alkohol durch Destillation: 100 ccm Wein werden auf ein Drittel abdestilliert, im Destillat, welches mit Wasser auf das ursprüngliche Volum aufgefüllt wird, wird der Alkohol durch Aräometer oder Pyknometer ermittelt, nach den Tabellen von Baumhauer und Hehner, und seine Menge in Grammen auf 100 ccm Wein (bei 15° C.) ausgedrückt. — 2. Die Menge der Extraktstoffe, d. i. der Gesamttrockenrückstand, beträgt 1,8—2%, bei reinen Naturweinen selten weniger als 1,5%, wechselt aber sehr mit Sorte und Jahrgang; viel Extrakt giebt dem Wein „Körper“, ein extraktarmer ist dünn und leer. — 3. Zucker ist in gewöhnlichen Weinen nur in Bruchteilen von Prozenten enthalten; der nach beendigter Gärung den Süfsweinen, wie Tockayer, Malaga, Champagner, zugesetzte Rohrzucker wird durch die Säuren des Weines langsam in Invertzucker umgewandelt. Unreiner Stärkezucker, dem Most vor der Gärung zugesetzt, verrät sich durch seinen Gehalt an stark rechts drehenden nicht vergärenden Dextrinen; reine Naturweine drehen links oder nur schwach rechts. — 4. Die freien Säuren: Äpfel-, Wein-, Trauben-, Gerb-, Bernstein-, Essig-, Buttersäure u. a., durch Titrieren ermittelt, machen 0,4—1% aus (als Weinsäure berechnet); davon sind flüchtig höchstens 0,2% (als Essigsäure ber.). Weinstein 0,1—0,3%, je nach dem Alkoholgehalt des Weines. — 5. Die Mineralstoffe gehen selten unter 0,15% herunter; Weine mit mehr als 0,092 SO_3 = 0,2% SO_4K_2, sind in Deutschland und Frankreich verboten; in Frankreich auch solche mit mehr als 0,1% NaCl. — 6. Der Farbstoff der verschiedenen Rotweine, auch der helleren „Schiller“ und „Bleichert“ und der dunkleren „vino tinto“ und „nero“, scheint im wesentlichen dasselbe Önocyanin zu sein, ein noch wenig untersuchter Stoff, der vielleicht aus mehreren Individuen besteht und sich am Licht verändert; dem Lakmus ähnlich wird er durch Säuren rot, durch Basen mifsfarbig blau gefärbt. Dazu kommen noch die braungelb färbenden Zersetzungsprodukte des Chlorophylls für alle Weine. Der rote Absatz alter Rotweine besteht aus Zersetzungsprodukten der Gerbsäure mit niedergerissenem Farbstoff. Künstlich werden Weine oft mit Teerfarbstoffen, Malven, Heidelbeeren u. dergl. gefärbt; die Teerfarbstoffe lassen sich oft mit Äther oder Amylalkohol ausschütteln; der Malven- und Heidelbeerfarbstoff sind dem Önocyanin sehr ähnlich, lassen sich aber nach Vogel spektroskopisch von ihm unterscheiden.

7. Die Bouquetstoffe, Blume, Aroma, welche dem Wein seinen

angenehmen, oft hochgeschätzten Geruch und Geschmack erteilen, kann man unterscheiden als a) solche, welche sich schon fertig gebildet in der Traube finden, z. B. im Muskateller und Riesling; b) solche, welche bei der Edelfäule und c) solche, welche bei der Gärung und beim Lagern entstehen. Die letzteren, allen Weinen gemeinsamen Weinfuselöle oder Önanthäther, sind die Nebenprodukte der Gärung und bestehen wesentlich aus homologen Alkoholen und Fettsäuren, bezw. den beim Lagern daraus gebildeten Estern, sie finden sich reichlich im echten Cognak, dem Destillat des Weins, sowie in dem aus den Weintrestern (Drusen) destillierten Cognak- oder Drusenöl. In 100 l eines alten Cognaks fanden sich z. B. die Gemengteile 1), während in einem anderen Fall 100 000 Zucker, mit reiner Weinhefe vergoren, die Produkte 2) lieferten:

1) Aus 100 l Cognak:		2) Aus 100000 g Zucker:	
Normal-Butylalkohol	218,6 g	Alkohol	50612 g
Amylalkohol	83,8 „	Glycerin	2120 „
Normal-Propylalkohol	40 „	Bernsteinsäure	452 „
Essigsäure-Äthylester	35 „	Essigsäure	205 „
Acetal	35 „	Isobutylenglycol	158 „
Ester homologer Säuren	7 „	Amylalkohol	51 „
Acetaldehyd	3 „	Normal-Propylalkohol	2 „
Heptylalkohol	1,5 „	Isobutylalkohol	1,5 „
Hexylalkohol	0,5 „	Ester	2,0 „
Aminbasen	4 „		

Für 1) ist charakteristisch das Fehlen des Isobutylalkohols, welcher in so grofsen Mengen im Fuselöl des mit Bierhefe erzeugten Spiritus enthalten ist, dessen Bildung man auf Rechnung der Bierhefe setzen könnte, wenn nicht Versuch 2) auch seine Bildung mit Weinhefe bewiese. Bemerkenswert ist bei 1) das Vorwiegen des Normal-Butylalkohols und bei 2) das Fehlen desselben und das Vorwiegen des Amylalkohols, sowie die Bildung des zwischen Alkohol und Glycerin stehenden nicht flüchtigen Isobutylenglycols $C_4H_8(OH)_2$. Offenbar ist die Zusammensetzung der Weinfuselöle je nach dem Verlauf der Gärung, der Lagerzeit und nach der Art der Hefe eine sehr verschiedene. Mit Hefereinkulturen edle Weine aus ordinären Trauben zu erzeugen, ist bis jetzt noch nicht gelungen, wird aber angestrebt.

Über die spezifischen Bouquetstoffe einzelner Weine ist nichts Näheres bekannt; auch Nichtester, z. B. Terpene $C_{10}H_{16}$, kommen darin vor.

Verwertung der Nebenprodukte. Die ausgeprefsten Trester, welche noch viel Traubensaft enthalten, verwertet man am rationellsten zu Tresterweinen; oder man stellt Tresterbranntwein, Cognak (s. Spiritus) oder Weinessig, Grünspan und namentlich Weinsäure daraus her. Die Hauptmenge der Weinsäure setzt sich als roher Weinstein, aus Kaliumbitartrat mit etwas Calciumtartrat bestehend, während der Jungweingärung und des Lagerns in den Fässern ab, in braunen Krusten, welche mit schlammiger Hefe und mit Eiweifsstoffen zusammen das „Fafsgeläger“ bilden. Um den in den Trestern enthaltenen Weinstein zu gewinnen, destilliert man zunächst den Weinspiritus bezw. das Cognaköl ab, und versetzt die heifse Schlämpe mit etwas Salzsäure, um allen Weinstein zu lösen, filtriert durch Filterpressen und neutralisiert mit

Kalk, worauf Calciumtartrat niederfällt. Der rohe Weinstein der Fässer wird, wie dieses Calciumtartrat, in besonderen Fabriken auf reinen Weinstein oder Weinsäure verarbeitet. Weinstein reinigt man durch Umkrystallisieren; um Weinsäure daraus zu erhalten, löst man den rohen Weinstein mit etwas Salzsäure und neutralisiert durch Kochen mit Schlemmkreide, worauf Calciumtartrat mit der Hälfte der Weinsäure niederfällt, während die andere Hälfte als leicht lösliches Dikaliumtartrat gelöst bleibt:

$$2\, C_2H_2(OH)_2 <^{COOK}_{COOH} + CO_3\, Ca =$$

$$C_2H_2(OH)_2 <^{COO}_{COO}> Ca + C_2H_2(OH)_2 <^{COOK}_{COOK} + CO_2.$$

Durch Zusatz von Chlorcalcium wird auch die Weinsäure des Dikaliumsalzes ausgefällt. Das Kalksalz zerlegt man mit einem geringen Überschufs von Schwefelsäure, filtriert vom Gips ab und dampft zur Krystallisation ein. Die Weinsäure und ihre Salze (Brechweinstein) sind wichtige Beizmittel für Wollfärberei und Zeugdruck und werden offizinell verwendet.

Die zurückbleibenden Trester und die Hefe liefern beim Verkohlen das Rebenschwarz, welches zu Druckerschwärze verwendet wird. Aus den gemahlenen Kernen kann durch Auspressen, oder besser mit Benzin Traubenkernöl gewonnen werden, was aber selten geschieht.

Champagner, Schaumwein

ist ein süfser Wein, welcher Zucker und komprimierte Kohlensäure enthält. Im „echten" Champagner ist die Kohlensäure durch eine letzte Gärung in der Flasche erzeugt, im „künstlichen" ist sie hineingeprefst; beide sind Kunstprodukte, da sie einen Zusatz von Zucker und Aroma erhalten. Ursprünglich nur in Frankreich, etwa seit Mitte des vorigen Jahrhunderts, namentlich in der Champagne (Mittelpunkt Reims) im Grofsen fabriziert, stellt man jetzt in gröfstem Mafsstabe auch am Rhein, sowie in Österreich-Ungarn und Italien „echten" Champagner her.

Zu den feinen Schaumweinen der Champagne wählt man blaue und weifse Burgundertrauben oder andere, mit geringem Säuregehalt; blaue werden bevorzugt, müssen aber rasch geprefst werden, weil der Champagner möglichst farblos sein soll. Man läfst den Most vollständig vergären und zieht den Jungwein klar auf Fässer ab. Hierbei werden verschiedene Jungweine, oft sogar von verschiedenen Jahrgängen, verschnitten, um ein stets gleich bleibendes Produkt zu erzielen, die wichtigste Operation. Ende April wird der geklärte Wein, nachdem etwa 2% reinster Rohrzucker zugesetzt sind, auf Flaschen gefüllt und im Gärkeller bei 24° einer neuen Gärung überlassen. Bei dieser Flaschengärung ensteht die im Schaumwein bleibende Kohlensäure: der Zuckerzusatz wird so bemessen, dafs die Kohlensäure einen Druck von 4—5 Atm. ausübt; gleichzeitig wird dadurch der Alkoholgehalt um 1% erhöht. Die Flaschen werden vorher auf einen Druck von 20 Atm. geprüft, die Korke müssen von bester Beschaffenheit sein; der Verlust durch Flaschenbruch beträgt in der Regel nicht mehr als 4—8%, bei zu hoher Gärtemperatur mehr. Nach beendigter Gärung, nach 1—2 Jahren, gilt es, die neu entstandene Hefe

und den Absatz, „Trub", zu entfernen. Die anfangs horizontal liegenden Flaschen werden deshalb durch öfteres Umschwenken und Umlegen in kühleren Lagerkellern allmählich geneigt, bis sie schliefslich senkrecht mit der Mündung nach unten stehen; der Absatz mufs beweglich und körnig bleiben und sich zuletzt dicht unter dem Korke ansammeln. Nun wird die Flasche auf einen Augenblick geöffnet, so dafs der Absatz herausgeschleudert wird (Degorgieren), und sofort eine bestimmte Menge Likör, eine Lösung von Zucker mit aromatischen Stoffen in feinstem Cognak („la grande Champagne"), nachgefüllt (Dosieren); der Likör bestimmt wesentlich Süfse, Stärke und Geschmack. Dann wird mit neuem Kork versehen, verbunden, etikettiert und zum Versand verpackt. Die Operationen vom Degorgieren bis zum Verpacken werden in rascher Folge von einer Gruppe von 10 und mehr Arbeitern ausgeführt.

Die Herstellung der besseren deutschen Schaumweine ist die gleiche; sie stehen den französischen kaum nach. Sie enthalten 11—13 Vol. % Alkohol, etwa 10 % Zucker (Invertzucker), welcher wegen Hefenmangels nicht mehr verjährt; die deutschen und russischen Konsumenten verlangen einen gröfseren Zuckergehalt als die französischen und englischen. Der Druck in den Flaschen wechselt natürlich sehr mit der Temperatur; die Extraktstoffe und Zucker halten die Kohlensäure ziemlich fest gebunden, so dafs sie nach dem Öffnen der Flasche langsam in kleinen Perlen entweicht; durch Erschütterung und Berührung mit festen Stoffen wird das Entweichen beschleunigt.

Die künstlichen Schaumweine werden durch Einpressen von Kohlensäure in reifen, mit Likör versetzten, Weifswein hergestellt und sind erheblich billiger. Geschieht das Einpressen bei 0°, so kommt man mit einem Druck von 1—1½ Atm. aus. Eine Schwierigkeit dabei ist, das durch die Kohlensäure begünstigte Trübwerden zu verhindern.

Obstweine, Beerenweine.

Man stellt Wein vorzugsweise aus dem Saft der Weintrauben her, weil die Traube am zuckerreichsten ist, angenehm schmeckende Säure und Bouquetstoffe enthält, weil die Gärung infolge des hohen Säuregehalts eine reine und der Wein sehr haltbar ist. Man kann aber auch aus Birnen, Äpfeln, Himbeeren, Brom-, Heidel-, Erd-, Johannisbeeren, Feigen, Ananas etc. gut schmeckende und haltbare Weine herstellen, wenn man den ausgeprefsten Saft vor der Gärung mit Zucker bis 20—25 % Gehalt versetzt. Die Haltbarkeit ist um so gröfser, je höher der Alkoholgehalt ist und je besser die Vergärung stattgefunden hat; stickstoffarmen Säften giebt man einen Zusatz von stickstoffreichen Hefenährstoffen. Man überläfst der freiwilligen Gärung und behandelt das Produkt wie Traubenwein. In Nordfrankreich und Süddeutschland wird viel Apfelwein (Cider) hergestellt, in Frankreich jährlich 10 Mill hl; in England viel Johannis- und Stachelbeerwein. In Deutschland könnte aus den wild wachsenden Heidelbeeren und Brombeeren viel guter Wein erzeugt und dadurch unbemittelten Volksklassen ein neuer Erwerbszweig erschlossen werden. — Palmwein wird aus dem Saft der Zuckerpalmen, z. B. in Kamerun, durch freiwillige Gärung gewonnen.

Kephir, Kumys, Milchwein. Die Kaukasusvölker stellen durch Gärung von Kuh-, Ziegen- und Schafmilch mittels eines Pilzgemenges, welches

in den sog. „Kephirknollen“ oder -körnern enthalten ist, einen Milchwein her, eine saure, Milchsäure, Kohlensäure und Alkohol enthaltende Milch. Der Milchzucker wird durch diese Pilze zum Teil in Milchsäure, zum Teil in Alkohol und Kohlensäure gespalten. Die Pilze der Kephirkörner werden gezüchtet und kommen aus dem Kaukasus in den Handel (vgl. S. 423); seit einigen Jahren stellt man damit in der Schweiz und in Deutschland aus Kuhmilch den Kephir her, und empfiehlt ihn als Medikament für Magen-, Nerven- und Lungenkranke. Kumys heifst ein ähnliches Getränk, welches die Nomaden der russischen Steppen aus Stutenmilch bereiten.

Der in Amerika bereitete „Milchchampagner“ ist ungegorene, mit Kohlensäure unter Druck imprägnierte Magermilch.

Bier.

Bier ist ein aus Malz, d. i. gekeimter Gerste, und Hopfen bereitetes, alkoholisches, noch in Nachgärung begriffenes Getränk.

Die Bierfabrikation ist ein chemisches Grofsgewerbe von sehr beträchtlichem Umfange, namentlich in Deutschland und England. In zahlreichen Brauereischulen und -stationen wird Theorie und Praxis derselben erforscht und gelehrt, z. B. in Berlin, Weihenstephan, Augsburg, München, Mödling, Alt-Carlsberg, Wien u. a. Die Produktion und der Verbrauch an Bier beträgt:

	Produktion.	Verbrauch auf den Kopf.
Deutschland (1891/92)	53,2 Mill. hl	106 l
„ (1881/82)	39,1 „ „	85 „
davon Norddeutsches Brausteuergebiet (1891/92)	32,3 „ „	88 „
„ Bayern	14,5 „ „	220 „
England (1890/91, einschl. Irland)	52,1 „ „	133 „
„ (1852)		100 „
Vereinigte Staaten (1890)	35,2 Mill. hl	56 „
Österreich-Ungarn (1889)	13,7 „ „	34 „
(Verbrauch in Cisleithanien 52, in Transleithanien 3 l pro Kopf.)		
Belgien (1888)	10,2 Mill. hl	169 „
Frankreich (1889)	8,4 „ „	22 „
Rufsland (1889)	4 „ „	4,2 „
Italien (1890/91)	0,156 „ „	0,5 „

Deutschland führte 1891/92 610000 hl Bier aus und 280000 hl ein, Bayern aus 2,2 Mill. hl, wovon aber 2 Mill. hl in Deutschland blieben. England exportiert 800000 hl. Frankreichs Einfuhr (nach Abzug der Ausfuhr) ist von 380000 hl (1882) auf 180000 hl zurückgegangen. Bier ist also ein Erzeugnis, welches meist an Ort und Stelle bleibt.

Die gröfsten Brauereien besitzt England, z. B. die von Guiness & Co. in

Dublin, welche mit einem Kapital von 120 Mill. Mk. jährlich über 2 Mill. hl erzeugt, dazu die grofsen Brauereien in der Brauerstadt Burton on Trent (Bass & Co. u. a.). Fast gleiche Gröfse besitzen die heutigen Brauereien der Vereinigten Staaten, wo überhaupt die Bierbrauerei gewaltige Fortschritte macht. Auf dem europäischen Kontinent ist die gröfste Brauerei Kl. Schwechat bei Wien (Dreher) mit etwa $^1/_2$ Mill. hl; demnächst kommen die Münchener Brauereien (Spatenbräu), Riebeck in Leipzig und mehrere grofse Brauereien Berlins (Schultheifs ca. $^1/_4$ Mill. hl).

Die deutsche Einigkeit erstreckt sich bis jetzt nicht auf das Bier; im „norddeutschen Brausteuergebiet“ wird 1 DCtr. Malzschrot mit 4 Mk. besteuert, der Steuerertrag belief sich 1891/92 auf 26 Mill. Mk., dazu noch an Zöllen für eingeführtes (bayrisches) $4^1/_2$ Mill. Mk., so dafs der Kopf der Bevölkerung 0,79 Mk. an Biersteuer zu tragen hatte. In Bayern betrug die Biersteuer 31 Mill. Mk., oder auf den Kopf 5,53 Mk. Da die Steuer in Norddeutschland sehr niedrig ist, soll sie auf das Doppelte erhöht werden, wodurch das Liter Bier um 1 Pf. verteuert würde. — In 40000 Haushaltungen darf steuerfreier Haustrunk gebraut werden.

Das meiste Bier ist untergäriges, d. h. bei niedriger Temperatur mit künstlicher Kühlung vergorenes; im Norddeutschen Brausteuergebiete ist noch $^1/_4$ des Bieres obergäriges, welches früher in zahllosen kleinen Brauereien, Nebenbetrieben der Landwirtschaft, erzeugt wurde. Doch verschwinden diese mehr und mehr, um gröfseren untergärigen Aktienbrauereien Platz zu machen.

Die Bierfabrikation zerfällt in drei Abschnitte

1. Malzbereitung, d. i. das Keimenlassen der Gerste und Darren;
2. Herstellung der Würze, und zwar:
 a) Maischen, d. i. Mischen des Malzschrotes mit Wasser und Erhitzen bis zur Verzuckerung;
 b) Kochen und Hopfen der filtrierten Würze;
 c) Abkühlen;
3. Gärung und Lagern des Bieres.

1. Malzbereitung.

Malz ist gekeimtes Getreide, in der Regel Gerste, welches seine Kohlenhydrate und Stickstoffverbindungen an heifses Wasser in löslicher Form abgiebt. Beim Keimen entstehen Fermente, namentlich Diastase, welche die Stärke verzuckert, und Peptase, welche die Eiweifsstoffe in Peptone umwandelt. Nach dem Keimen folgt das Darren. Die Malzbereitung ist jetzt häufig von der Brauerei abgetrennt und geschieht in besonderen Fabriken, den Malzfabriken, Mälzereien.

Rohstoffe. Man verwendet zur Bierbrauerei vorzugsweise Gerste, weil dieselbe billiger als Roggen und Weizen ist und weil sie das diastasereichste Malz und ein haltbares und vorzüglich schmeckendes Bier liefert. Von den verschiedenen Sorten Gerste ist die grofse zweizeilige Sommergerste, *Hordeum distichon*, die beste. Dieselbe soll eine lichtgelbe Farbe

besitzen, soll trocken, schwer, dünnschalig, geruchlos, von gleichem Korn und frei von Bakterien und Schimmel sein; vor allem mufs sie eine möglichst vollkommene Keimfähigkeit besitzen, was man dadurch prüft, dafs man eine Anzahl Körner anfeuchtet und auf feuchtem Sand, in Keimapparaten, einige Tage liegen läfst, bis sie keimt, und die nicht gekeimten Körner zählt; alte Gerste verliert ihre Keimfähigkeit. Die Gerste soll reich an Stärke, aber nicht zu reich an Proteïnstoffen sein. Ihre mittlere Zusammensetzung ist: Wasser 15,1 %, Stärke (+ Dextrin etc.) 64,1 %, Cellulose 7,0 %, Proteïn (= N × 6,25) 11,2 %, Salze 2,3 % (davon P_2O_5 1,0 %, SiO_2 0,7 %, K_2O 0,6 %).

Der Regel nach wird zur Bierbrauerei nur die gemalzte Gerste angewendet; da dieselbe aber viel mehr Diastase enthält, als zur Verzuckerung des in ihr enthaltenen Stärkemehls erforderlich ist, setzt man dem Gerstenmalz zuweilen nicht gemalzte Gerste oder andere stärkemehlhaltige Rohfrüchte hinzu (Rohfruchtbrauerei), wodurch das Bier aber einen anderen Geschmack bekommt. Viel Beachtung verdient der Mais, welcher in Amerika und Ungarn zur Herstellung von Maisgerstenmalzbier dient. Reis hat ebenfalls, selbst in Deutschland, Eingang gefunden, Roggen weniger; gemalzter Weizen wird viel zu Weifsbier verwendet.

Einen erheblich anderen Charakter hat ein mit Hülfe von Stärkemehl oder Stärkezucker oder Maltose hergestelltes Bier; mit diesen Zusätzen läfst sich wohl leicht der Alkoholgehalt des Bieres erhöhen, aber nur teilweise oder nicht der an Extrakstoffen, Dextrinen und Peptonen, und ebensowenig der an Geschmackstoffen. In Bayern ist jeder Zusatz zu Bier, aufser Gerstenmalz, Hopfen, Hefe und Wasser verboten; nach dem deutschen Reichsnahrungsmittelgesetz ist der Zusatz von Stärkezucker, Glycerin, Hopfensurrogaten und von gesundheitsschädlichen Stoffen verboten. Über Hopfen s. S. 448. Im norddeutschen Brausteuergebiete wurden 1891/92 zur Herstellung von 32,6 Mill. hl Bier verwendet: 6137000 DCtr. Gerstenmalz, 170000 DCtr. Weizenmalz, 43000 DCtr. Reis, 840 DCtr. andere Getreide, 33000 DCtr. Zucker und Sirupe und 11800 DCtr. sonstige Surrogate. England verbraucht jährlich für Bier über 1 Mill. DCtr. Zucker und Sirupe, namentlich Stärkesirupe.

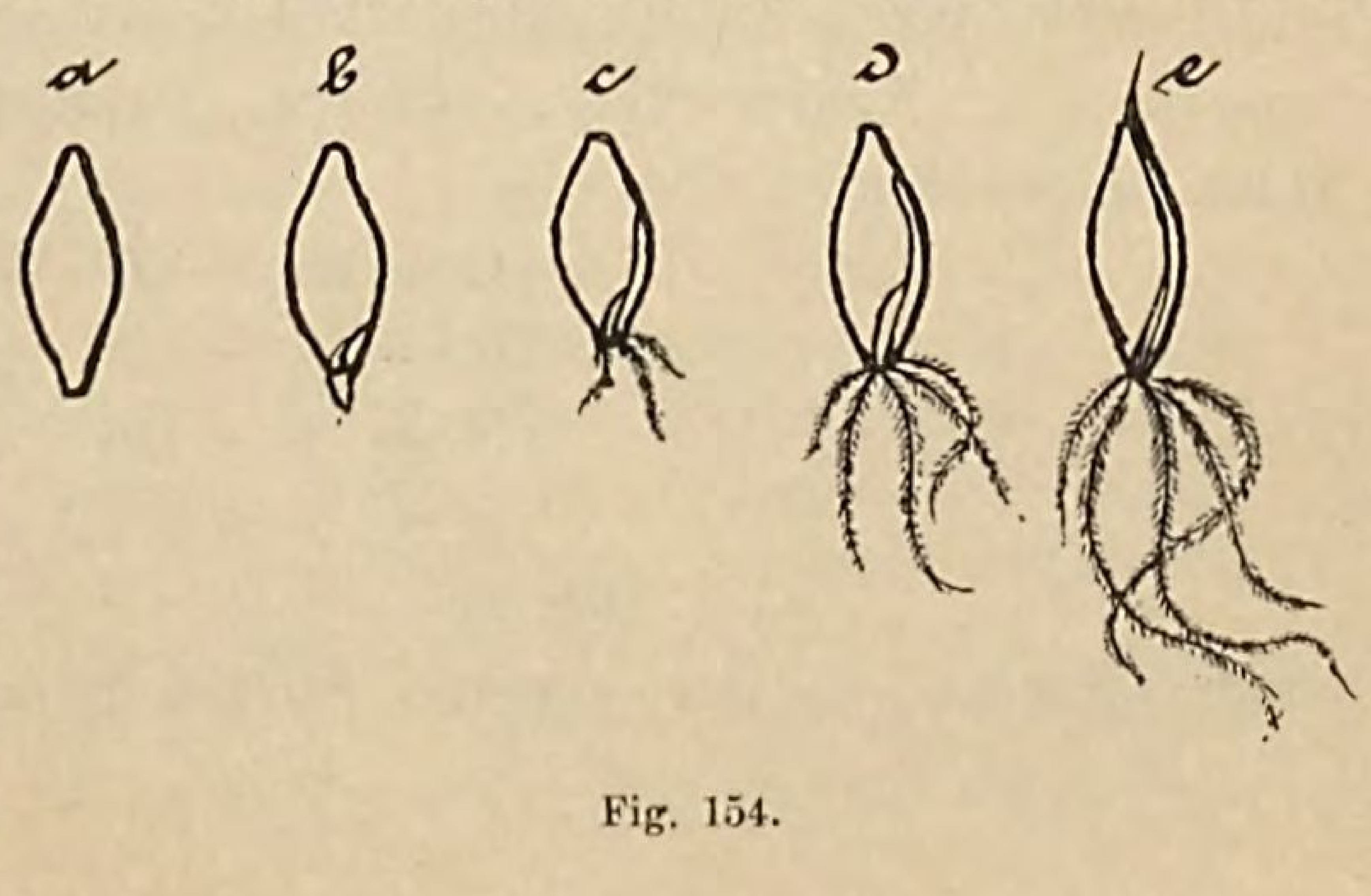


Fig. 154.

Theorie des Malzens. Wenn das Getreidekorn eine genügende Menge Wasser aufgenommen hat, beginnt bei mittlerer Lufttemperatur das Keimen; zuerst beginnt der Wurzelkeim, dann der Blattkeim

zu wachsen, wie Fig. 154 zeigt. Nach 4—8 Tagen, je nach der Temperatur, sobald der Blattkeim $^2/_3$ bis $^3/_4$ der Länge des Kornes im Innern desselben erreicht hat — der bereits ausgetretene Blattkeim besitzt dann die 1—$1^1/_2$fache Länge des Kornes aufserhalb —, Fig. 154 d, ist das Maximum an Diastase gebildet, und das Keimen mufs unterbrochen werden; mit dem Ausbrechen des Blattkeimes, e Fig. 154, nimmt die Diastase rasch wieder ab.

Beim Keimen erleiden zunächst die Proteïnstoffe wesentliche Veränderungen. In der ungekeimten Gerste ist der Stickstoff in Form von wasserlöslichen und unlöslichen Eiweifsstoffen enthalten; es finden sich nur wenig wasserlösliche Peptone und Amide wie Asparagin, Glutamin u. dgl. Diese letzteren Stoffe werden beim Keimprozefs in grofser Menge gebildet, der lösliche Stickstoff wird vermehrt; zunächst entstehen die Peptone, leicht lösliche stickhoffhaltige, dem Eiweifs noch nahestehende Spaltungsprodukte desselben, beim Erhitzen nicht gerinnend, durch tierische Membrane diffundierend, so dafs sie mit den Nährsäften im Organismus durch die Zellwände überallhin gelangen und assimiliert werden können. Die Spaltung des Eiweifs in Peptone bewirkt ein unbelebtes Ferment, die Peptase, welches schon in der ungekeimten Gerste enthalten zu sein scheint, und in gröfserer Menge beim Keimen entsteht. Dasselbe ist in seiner, die Eiweifsstoffe lösenden und zersetzenden Wirkung ähnlich den tierischen Fermenten: dem Pepsin der Magenschleimhaut (bedarf zur Lösung von Eiweifs noch einer Säure) und dem Trypsin der Pankreasdrüse. — Die Peptone der keimenden Gerste zerfallen dann weiter in Amide und Amidosäuren, welche man aus den Eiweifsstoffen auch durch Erhitzen mit Säuren oder Basen erhält.

Ganz unerklärt ist die Bildung der Fermente Diastase und Peptase aus Eiweifs beim Keimungsvorgange. Die Diastase — und ähnlich Peptase und andere unbelebte Fermente — ist ein stiffstoffhaltiger, den Eiweifsstoffen verwandter Körper, in kaltem Wasser leicht löslich, wenig diffundierbar, in reinem Zustande noch nicht bekannt. Man sucht ihn zu isolieren, indem man zerkleinertes Malz mit Wasser auszieht, das mitgelöste Eiweifs durch Erhitzen auf 70^0 fällt; man erhält dann die Diastase durch Zusatz von Alkohol als amorphen, geruch- und geschmacklosen Niederschlag, dessen Zusammensetzung zwischen den Zahlen schwankt:

C =	45 —50	%
H =	7 — 8	„
N =	5 —10	„
S =	0 — 1,2	„
Asche =	0,5— 5	„

Bemerkenswert ist der geringe Stickstoffgehalt; Eiweifs enthält etwa 15 % N.

Diastase vermag sehr erhebliche Mengen Stärke in Maltose zu verwandeln; dabei scheint sie selbst keine Veränderung zu erleiden, wenn nicht über 63° erhitzt wird. Erhitzen auf 70°, schon 65°, und die Fällung mit Alkohol schwächen ihre Fermentwirkung; dieselbe wird gänzlich aufgehoben durch Erhitzen der Lösung über 75°, wobei ein teilweises Gerinnen erfolgt; trocken kann Diastase auf 100° und darüber erhitzt werden, ohne ganz die Fermentkraft einzubüfsen. Durch Blei-, Kupfer- und Silbersalze, freie Alkalien, freie Säuren in irgend erheblichen Mengen, durch Salicylsäure und andere Antiseptica wird die Wirksamkeit der Diastase unterdrückt wie die der lebenden Fermente. Das Invertin der Hefe, das Ptyalin des Speichels, ein Pankreasferment, auch Myrosin und Emulsin vermögen ebenfalls Stärke zu verzuckern und sind der Diastase nahe verwandt, vielleicht mit ihr identisch. Vgl. A. Mayer die chemischen Fermente 1882.

Die Stärke und die übrigen Kohlenhydrate der Gerste werden beim Keimen zum Teil unter Wärmeentwickelung verbrannt, d. h. durch Atmung zu Wasser und Kohlensäure oxydiert, doch sind die Verluste bei Beginn des Keimens gering. Zucker wird kaum gebildet, Grünmalz ist fast zuckerfrei; beim Darren wird eine kleine Menge Stärke durch die Diastase verzuckert.

Praxis des Malzens. Die Gerste wird auf Cylinder- oder Rüttelsieben geputzt und von Staub, Steinchen und fremden Samenkörnern sortiert und dann gewaschen; das Waschen ist namentlich zur Entfernung anhängender Pilzkeime, z. B. der Milchsäure- und Schimmelpilze, erforderlich. Dann folgt das Einquellen mit Wasser im Quellstock oder Weichstock, einem Bottich, der früher von Holz, jetzt besser aus Eisen oder Cement hergestellt wird. Ein eiserner Quellstock ist ein oben offener stehender Cylinder, unten kegelförmig verjüngt, in welchem die Gerste 2—4 Tage im Wasser liegt, bis sie so viel Wasser aufgenommen hat, dafs sich die Körner mit den Fingern leicht zerdrücken lassen. Das Weichwasser mufs öfter abgelassen werden, soll womöglich eine Temperatur von 10—12° C. haben und durchaus frei sein von irgend erheblichen Mengen lebender Organismen und von organischen Stoffen überhaupt; Durchblasen von Luft ist vorteilhaft. Die Gerste nimmt beim Quellen 25% an Volum und etwa 50% an Gewicht zu; sie verliert 1—1½% Trockensubstanz durch Lösung, namentlich Salze.

Die „quellreife" abgetropfte Gerste kommt zum Keimen auf die Malztenne, in einen sauber und luftig zu haltenden Raum, dessen Boden am besten mit gutem Beton, und dessen Wände mit glatten Fliefsen bedeckt sind. Die Temperatur betrage gleichmäfsig 8—12° C., die Luft sei feucht, die Wände aber trocken; an feuchten Wänden siedeln sich Schimmelpilze, namentlich Pinselschimmel an, und verderben das Malz. Die quellreife Gerste wird auf dem Boden der Tenne in Haufen aufgeschichtet; sobald, nach 1 Tag, das Keimen beginnt, die Gerste „spitzt" oder „äugelt" und der Haufen sich erwärmt, wird umgeschaufelt und zu immer niedrigeren Haufen bezw. Schichten,

je nach der Temperatur, ausgebreitet und noch mehrere Male umgeschaufelt, „gewidert“. Die günstigste Keimtemperatur liegt für Gerste bei 20° C, über 35° und unter + 5° C. hört das Keimen auf; die Temperatur wird durch eingesetzte Thermometer beobachtet. Bei hoher Sommertemperatur ist die Herstellung von gutem Malz ohne besondere Kühlvorrichtung kaum möglich und unterbleibt in der Regel. Fortwährendes Lüften ist notwendig zur Herbeischaffung des zur Atmung notwendigen Sauerstoffs und zur Entfernung der Kohlensäure; doch darf nicht zu viel Feuchtigkeit verdunsten. Der Keimprozefs wird unterbrochen, wenn der Blattkeim die vorgeschriebene Länge erreicht hat, s. Fig. 154; richtiger wäre es, den Verlauf des Malzens an der Menge der löslichen Stickstoffsubstanz, bezw. der Diastase, Peptone u. s. w. zu verfolgen, doch fehlen dazu noch die Methoden. Gutes Malz darf nicht zu rasch gewachsen sein, das Wachsen des Wurzelkeims ist durch Beschränkung der Temperatur zurückzuhalten, weil je länger die Keime, um so gröfser der Substanzverlust ist. Die normale Keimdauer beträgt 7—9 Tage. Das Erzeugnis ist Grünmalz. Ein wenig umgeschaufeltes, filzartig verwachsenes Malz heifst wohl „Filzmalz“, im Gegensatz zu wenig verfilztem „Schaufelmalz“. Grünmalz enthält 40—50% Wasser.

Pneumatische Mälzerei. Die lange Dauer und die Ungleichmäfsigkeit des Keimens sucht man zu regeln durch die pneumatische Mälzerei, welche gleichzeitig ein Mälzen auch im Sommer ermöglicht. Die quellreife Gerste wird in eisernen Kästen mit durchlochtem Boden („Kastenmälzerei“) geschichtet, ein Exhaustor saugt nach Bedarf oder ununterbrochen reine Luft hindurch, welche durch berieselte Koks filtriert, schmutzfrei und mit bestimmter Feuchtigkeit und Temperatur (13° C) zum Malz gelangt und die Kohlensäure aus diesem fortführt. Oder man füllt die Gerste in langsam rotierende Trommeln (Galland) mit siebartigem Mantel und zentralem gelochtem Rohr und leitet Luft hindurch. Man kann auf diese Weise höhere Schichten Gerste lagern, als auf einer Tenne, spart an Raum und Handarbeit, doch sind kostspielige Anlagen erforderlich und der Betrieb erfordert sehr aufmerksame Leitung. Es haben sich deshalb bis jetzt pneumatische Mälzereianlagen noch wenig eingebürgert, doch gehört ihnen sicher die Zukunft, und es sollten wenigstens keine neuen Malztennen mehr angelegt werden.

Darren. Das feuchte Grünmalz gelangt auf einen trockenen, mäfsig warmen, luftigen Schwelkboden, wo es durch Ausbreiten in dünne Schichten und Umschaufeln teilweise entwässert wird; dadurch wird der Keimprozefs unterbrochen. Das so erhaltene „Schwelkmalz“ oder „Luftmalz“ mit etwa 12% Wasser wird weiter durch Erhitzen gedarrt. Das Luftmalz ist nur kurze Zeit haltbar, liefert kein haltbares Bier und enthält namentlich nicht die für das Bier erforderlichen Geschmacksstoffe.

Man darrt bei 50—100°, selbst darüber, und zerstört dadurch unter Umständen die Diastase (und Peptase) zum Teil, doch ohne Nachteil für das Bier, weil das Grünmalz viel mehr Diastase enthält, als zur Maltosebildung notwendig ist (für die Spiritusgewinnung wird Grünmalz angewendet). Der Charakter des Bieres ist in erster Linie von der Art

und dem Grade des Darrens abhängig. Für ein helles und dünnes Bier, wie z. B. die böhmischen und leichten norddeutschen Biere, mufs bei niedriger Temperatur und starker Ventilation rasch gedarrt werden, so dafs die Kohlenhydrate vergärbar bleiben und sich wenig bräunen; für ein dunkeleres und vollmundigeres, d. h. extraktreicheres, wie z. B. die bayrischen, sind höhere Temperaturen und Beschränkung des Luftzuges erforderlich, so dafs das Wasser anfangs darin bleibt und aus Stärke, Zucker und Proteïnen schmeckende, färbende und nicht vergärende Zersetzungsprodukte erzeugt. Diese Geschmacksstoffe sind z. T. identisch mit dem durch Rösten von Zucker und Stärke entstehenden Caramel, bezw. Röstgummi, z. T. sind sie unbekannter Natur. Zu stark gedarrtes Malz enthält bitter schmeckende Stoffe (s. Zuckerkouleur) und giebt eine zuckerarme, schlecht vergärende Würze. Zuweilen setzt man ganz dunkelen Bieren ein besonders bereitetes „Farbmalz" zu, welches z. B. durch Rösten in drehbaren Trommeln über freiem Feuer, wie Röstgummi, hergestellt wird; derselbe enthält den gröfsten Teil des Stärkemehls in Form von Dextrinen.

Eine Malzdarre ist ein geheizter Raum mit einer, gewöhnlich zwei, auch drei übereinander liegenden Darrhorden von starkem Drahtgeflecht, auf welchen das Grünmalz in 10—20 cm hoher Schicht ausgebreitet, von aufsteigender warmer Luft durchströmt wird. In den älteren Rauchdarren durchzogen die heifsen Feuergase unmittelbar das Malz; da aber so die Temperatur schwer zu regeln ist, und das Malz Rauchgeschmack und Schmutz annimmt, so sind jetzt allgemein Luftdarren eingeführt, in welchen die das Malz trocknende Luft indirekt erwärmt wird, Fig. 155. In dem unteren Raume befindet sich der Heizapparat a (Calorifere); die auf dem Planrost aus Kohlen entwickelten Rauchgase durchziehen zunächst stehende, dann die horizontalen eisernen Röhren b und entweichen durch einen in der Mauer liegenden Kanal in das eiserne Rohr h und aus diesem ins Freie. Unten in den Heizapparat bei ss tritt reine Luft ein; ein Teil derselben umspült die stehenden Heizrohre und passiert, bei m austretend, heifs die untere Darrfläche, die „Rösthorde"; ein anderer Teil erwärmt sich an den liegenden Heizröhren b und durchzieht die obere „Schwelkhorde". Die mit Feuchtigkeit beladene Luft gelangt durch die Kanäle dB, bezw. die verstellbare Klappe i durch den Schornstein g, welchen das Rauchrohr h erwärmt, ins Freie.

Das Malz wird durch die Öffnung k auf die Schwelkhorde gebracht und hier vorgetrocknet, durch l auf die untere Rösthorde. Auf beiden Horden wird es wiederholt umgeschlagen, in gröfseren Anlagen durch sinnreiche, selbstthätig arbeitende Malzwende-Apparate.

Die Beschaffenheit des Malzes ist abhängig von der Regelung der Temperatur und der Geschwindigkeit der Wasserabgabe. Für helle dünnere Biere soll die Abdarrtemperatur auf der unteren Darre etwa bei 60° liegen, bei stets geöffneten Ventilationsklappen; Malz für dunkele vollmundige Biere werden in dickerer Schicht bei 80--100° bei beschränktem Luftdurchzug abgedarrt. Bei

der in Fig. 155 abgebildeten patentierten Malzdarre der Maschinenfabrik Germania in Chemnitz können Temperatur und Wasserabgabe auf beiden Darrflächen unabhängig von einander leicht geregelt werden; während bei den meist noch gebräuchlichen Luft- (Cylinder- etc.) Darren die beiden Darrflächen sich in demselben Raume befinden, von derselben Luft durchzogen werden, so dafs die

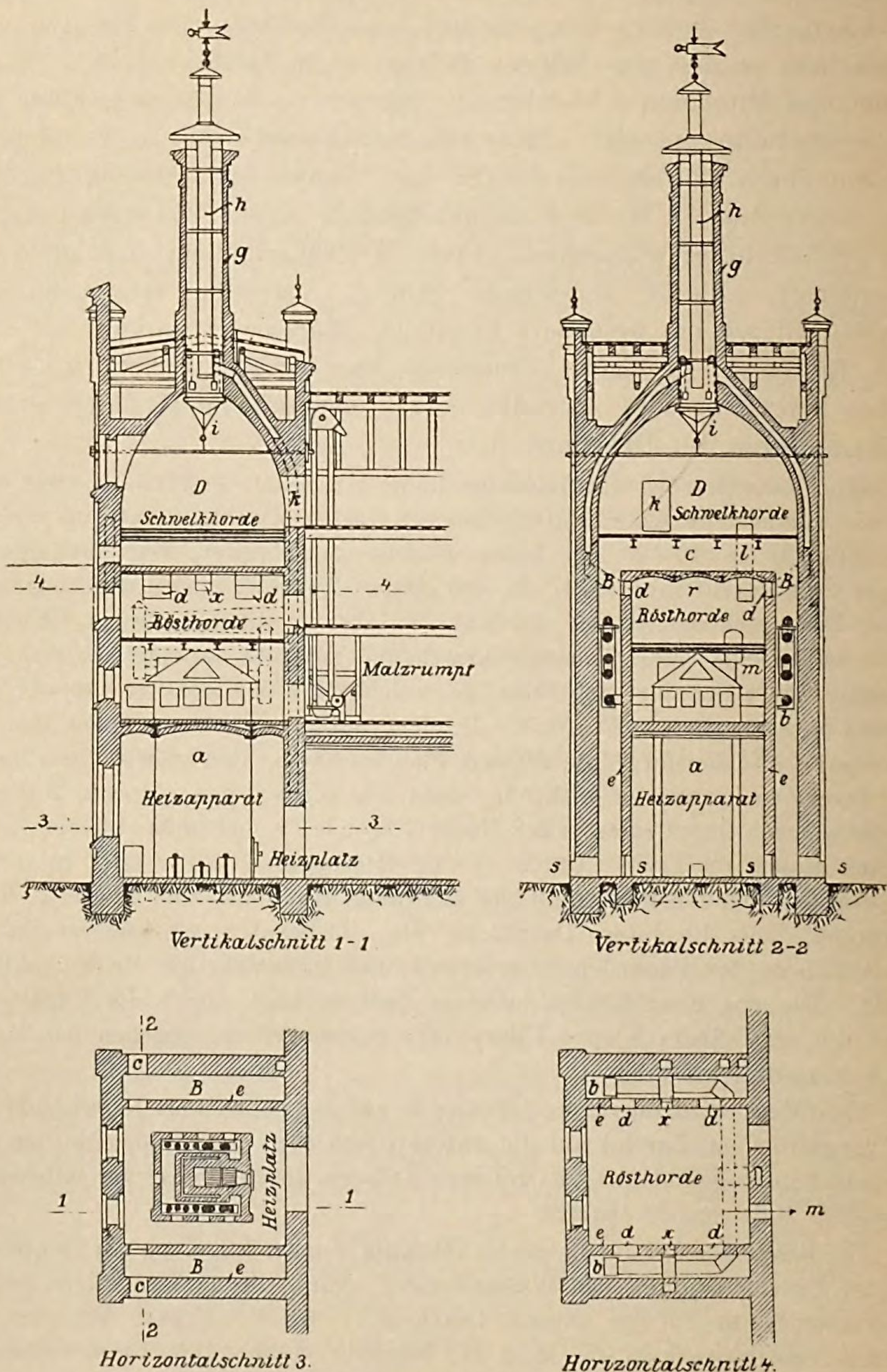


Fig. 155.

Arbeit auf einer Darre von der anderen abhängig ist. Das Darren dauert etwa 2 Tage.

Während des Darrens lösen sich die Wurzelkeime z. T. vom Malz und fallen durch die Horden herab in den, „Sau" genannten, Raum der Malzdarre; damit sie hier auf dem Heizapparat nicht festbrennen, wird dieser mit spitzem Dach versehen, auf dem sie hinabrutschen. Der Rest der Keime wird nach dem Darren in besonderen Entkeimungapparaten durch Bürstenwalzen und Cylindersiebe entfernt; sie würden dem Biere einen bittern und kratzenden Geschmack erteilen.

Ausbeute. 100 Gerste mit 85 % Trockensubstanz verlieren an Trockensubstanz:

beim Quellen durch Lösung .	1,3 %
beim Keimen durch Vergasung	5,7 „
mit den Keimen	3,0 „
Sa. der Verluste	10,0 %

Mithin geben 100 T. lufttrockene Gerste 75 T. wasserfreies Darrmalz, welches etwa 80 % stickstofffreie Extraktstoffe, 10 % Rohproteïn, 5,5 % Rohfaser, 2,1 % Rohfett und 2,5 % Asche enthält; beim Lagern zieht es mehrere Prozente Wasser an.

2. Herstellung der Würze.

a) Maischen. Beim Maischen wird das geschrotene Darrmalz mit Wasser angerührt und erhitzt, so dafs die Diastase des Malzes die Stärke in Maltose und Dextrine überführt; die löslichen Kohlenhydrate, Stickstoffsubstanzen, Salze etc. werden aufgelöst, auch noch Eiweifsstoffe durch Peptase weiter in Peptone und Amide verwandelt; die entstehende Lösung, die „Würze", wird vom Rückstand, den „Trebern", abfiltriert. Zum Maischen ist jedes als Trinkwasser brauchbare Wasser geeignet.

Die günstigste Temperatur für die Fermentwirkung der Diastase liegt bei 55—65° C; diese Wirkung besteht in einer „Hydrolyse" des Stärkemoleküls, d. h. in einer Spaltung desselben unter Aufnahme von Wasser in Maltose und verschiedene noch wenig erforschte Dextrine. Die Dextrine haben dieselbe empirische Zusammensetzung wie Stärke, geben mit Jod andere, schwächere oder keine Färbung, drehen stark nach rechts und werden durch Alkohol gefällt. Einzelne reine Individuen sind noch nicht isoliert. Man nimmt an, dafs bei der Hydrolyse das sehr grofse Stärkemolekül zunächst in mehrere kleinere Dextringruppen zerfällt:

$$({}_{nm}C_{12}H_{20}O_{10}) = {}_{n}({}_{m}C_{12}H_{20}O_{10}).$$

Einige dieser Dextrine nehmen leicht Wasser auf und geben Maltodextrine, eigentümliche lose Verbindungen zwischen Dextrin und Maltose ($C_{12}H_{22}O_{11}$), welche durch poröse Membran einheitlich diffundieren und mit Oberhefe sehr langsam vergären. Bei weiterer Einwirkung von

Diastase zerfallen die Dextrine unter Wasseraufnahme in einzelne Maltosemoleküle:

$$(_mC_{12}H_{20}O_{10}) + {_m}H_2O = {_m}(C_{12}H_{22}O_{11}).$$

Freie Maltose findet sich bereits im ersten Stadium der Verzuckerung in der Maische; daneben Maltodextrin und Dextrin. Die anfangs blaue Jodreaktion geht durch Violett („Amylodextrin") und Rot („Erythrodextrin") allmählich in Gelb und Farblos über; die zuletzt übrigbleibenden „Achrodextrine" färben Jod nicht mehr. Unter keinen Bedingungen gelingt unmittelbar eine vollständige Umwandlung der Stärke durch Diastase in Maltose; es bleibt im günstigsten Falle $^1/_5$, in der Praxis meist $^1/_4$ bis $^1/_3$ der Stärke in Form von zunächst nicht weiter veränderlichen Dextrinen in Lösung. Erst nachdem ein Teil der Maltose vergoren (oder z. B. durch Phenylhydrazin ausgefällt ist), vermag die Diastase den Rest der Dextrine noch zu verzuckern. Neuerdings glaubt Lintner noch eine Isomaltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ unter den Malzdextrinen aufgefunden zu haben, welche mit Hefe sehr langsam vergärt und vielleicht identisch mit Bestandteilen der „Säuredextrinen" des käuflichen Stärkezuckers ist.

Während bei der Spiritusgewinnung eine vollständige Umsetzung der Stärke in vergärbaren Zucker erstrebt wird, soll bei der Bierbereitung ein grofser Teil der Stärke in Form von schwer oder unvergärbaren Dextrinen im Biere erhalten bleiben, worin sie mit den Peptonen, Amiden und anderen löslichen Stoffen das „Extrakt" bilden und das Bier nahrhaft und vollmundig machen; auch sollen sie eine langsame Nachgärung unterhalten. Man beschränkt daher die Verzuckerung der Biermaischen durch mehr oder weniger starkes Darren des Malzes und durch Kochen von Teilen der Maische bei dem Kochverfahren.

Praxis des Maischens. Das entkeimte Darrmalz wird in Malzschrotmaschinen (Malzquetschen) zwischen glatten Gufseisenwalzen zerkleinert, so, dafs die Hülle nicht gepulvert wird; sie soll später als leicht durchlässige Filtrierschicht dienen. Das Maischen geschieht nach zwei Verfahren: nach dem Koch- oder Dekoctionsverfahren und nach dem Aufgufs- oder Infusionsverfahren. Bei dem Koch- oder Dekoctionsverfahren, welches in Bayern, Böhmen, Wien und in Norddeutschland gebräuchlich ist, wird das Malzschrot im Maischbottich in wenig kaltem Wasser verteilt, eingeteigt, und durch Zugabe von siedendem Wasser auf 35° C. erhitzt. Ein Drittel des nach innigem Durcharbeiten etwas abgesetzten Malzbreies, die „erste Dickmaische", wird in die Maischpfanne abgezogen, hier zum Sieden erhitzt und nach etwa halbstündigem Kochen wieder zur Hauptmaische im Maischbottich zurückgeführt, wodurch die Temperatur dieser auf etwa 50° steigt. Nach innigem Durchrühren wird wieder etwa $^1/_3$ der Maische, die „zweite Dickmaische",

in die Maischpfanne abgezogen, gekocht, und zurükgeführt, wodurch man auf 62⁰ gelangt; endlich wird nach längerem Absitzen ein dünnflüssiger Teil der Maische als dritte, „Lautermaische", in der Maischpfanne gekocht und zurückgeführt, so dafs man die Abmaisch-Temperatur von 75⁰ erreicht, bei welcher die Maische im Läuterbottich zur Verzuckerung 1 Stunde stehen bleibt. Bei diesem Verfahren wird ein beträchtlicher Teil der Diastase zerstört, doch bleibt genug übrig; je länger gekocht wird, um so besser wird die Stärke verkleistert und gelöst, um so reichlicher werden die Stärkestoffverbindungen ausgezogen, und um so vollmundiger wird das Bier. Mit einem Sudwerk können täglich 3 Sude gekocht werden.

Bei dem namentlich in England viel üblichen Aufgufs- oder Infusionsverfahren wird das Malzschrot entweder sogleich mit der genügenden Menge kaltem Wasser angerührt und dann langsam unter Rühren bis 75⁰ erhitzt; oder man rührt mit wenig Wasser an und setzt allmählich so viel siedendes Wasser hinzu, dafs die Temperatur ebenfalls auf 75⁰ gebracht wird. Gewöhnlich trägt man (in England) das Malz sogleich in heifses Wasser von 75—85⁰ C. ein und läfst unter Rühren die Temperatur bis 60⁰ sinken. Bei dieser „abwärts maischenden" Infusion kann die Diastasewirkung bis unter das gewünschte Mafs zerstört werden, bei der „aufwärts maischenden" bleibt sie am besten erhalten. Die Infusion ist, was Brennstoffverbrauch und Arbeit betrifft, zweckmäfsiger als das Kochverfahren; doch giebt sie Biere von anderem Geschmack, als die Kochverfahren.

Das Maischen und das Kochen der Würze werden im Sudhause vorgenommen; Fig. 156 und 157 zeigen ein solches für das Kochverfahren. Das in der Malzquetsche Mq oben zerkleinerte Malz gelangt aus den Malzschrotwagen W durch das Fallrohr b und durch den Vormaischer c in den Maischbottich Mb. Im Vormaischer c wird in das herabfallende Schrot etwas Wasser eingespritzt, so dafs nichts verstäubt. In dem eisernen Maischbottich, welcher oben offen und von dem Umgang s aus zugänglich ist, befindet sich ein sehr wirksames Rührwerk, mit horizontal und vertikal kreisenden Rührarmen.

Die Maischpfanne Mp, mit Haube und Dunstrohr k versehen, enthält ein auf dem Boden schleifendes Kettenrührwerk, welcher das Anbrennen der Maische verhindert; geheizt wird mittels Rostfeuerung vom Rost n aus, oder zweckmäfsiger mittels Dampf, der in einen Doppelboden der Maischpfanne eingelassen wird. Das Rohr e führt die Maische aus dem Bottich in die Pfanne, Rohr f, Pumpe g und Rohr h treiben sie wieder zum Bottich zurück. Nach Beendigung des Maischens („Abmaischen") wird die Maische in dem zum Filtrieren dienenden Läuterbottich Lb, Fig. 157, gebracht, ein Gefäfs von gleicher Gröfse und Form wie der Maischbottich. Der Läuterbottich enthält einige Centimeter über dem Boden einen Siebboden aus gelochten oder geschlitzten Kupferplatten, auf welchem sich die Hülsen des Malzes, die Treber,

absetzen; sie dienen als Filterschicht und geben nach Öffnung des Ablaſshahns eine anfangs etwas trüb, später vollkommen klar filtrierende Würze. Die

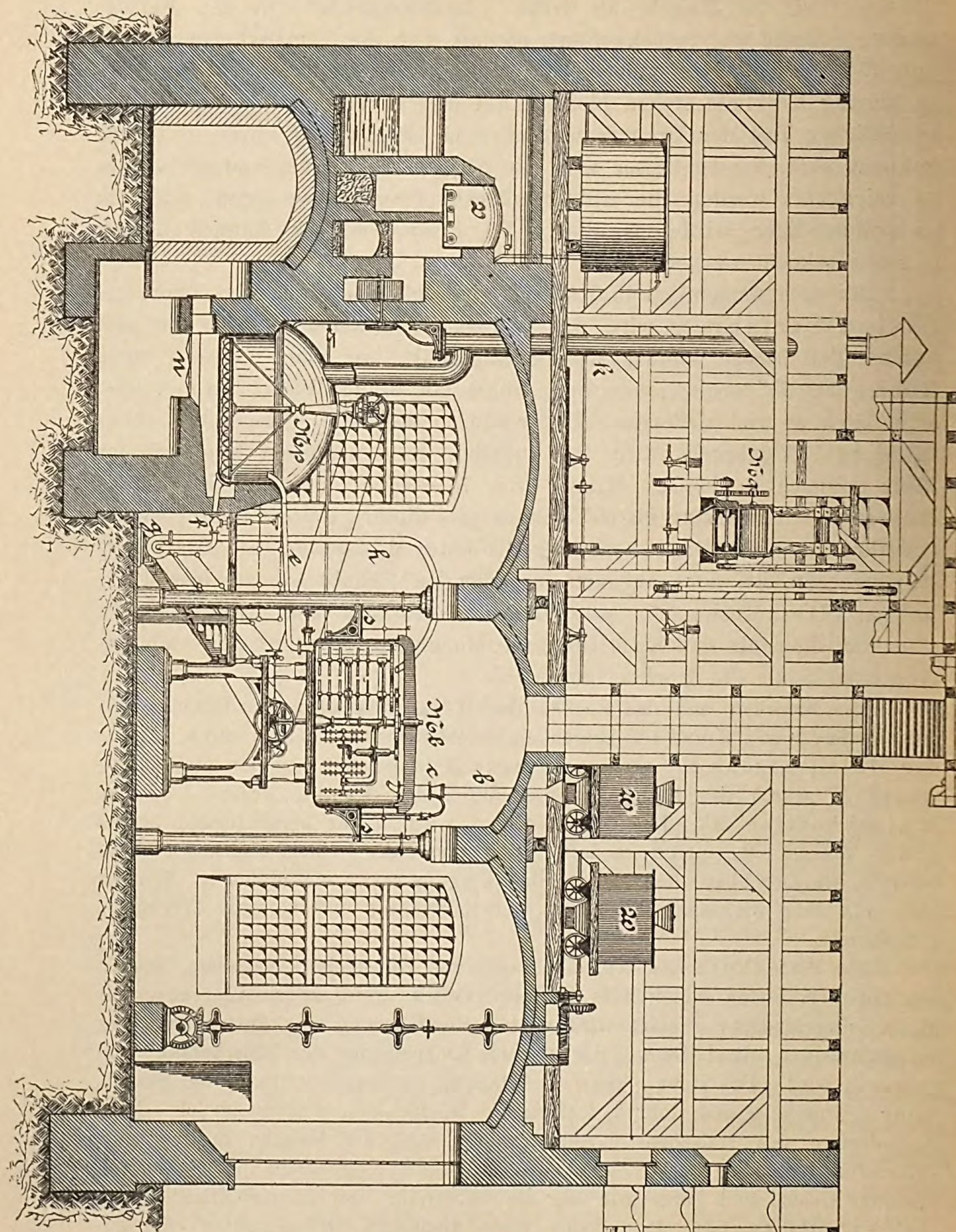


Fig. 156.

Treber werden ein bis zweimal mit Wasser ausgewaschen, welches aus dem „Anschwänzer“, einem kreisenden horizontalen Rohr, ausgespritzt wird, und gleichzeitig durch eine kreisende Aufhackmaschine Z gelockert

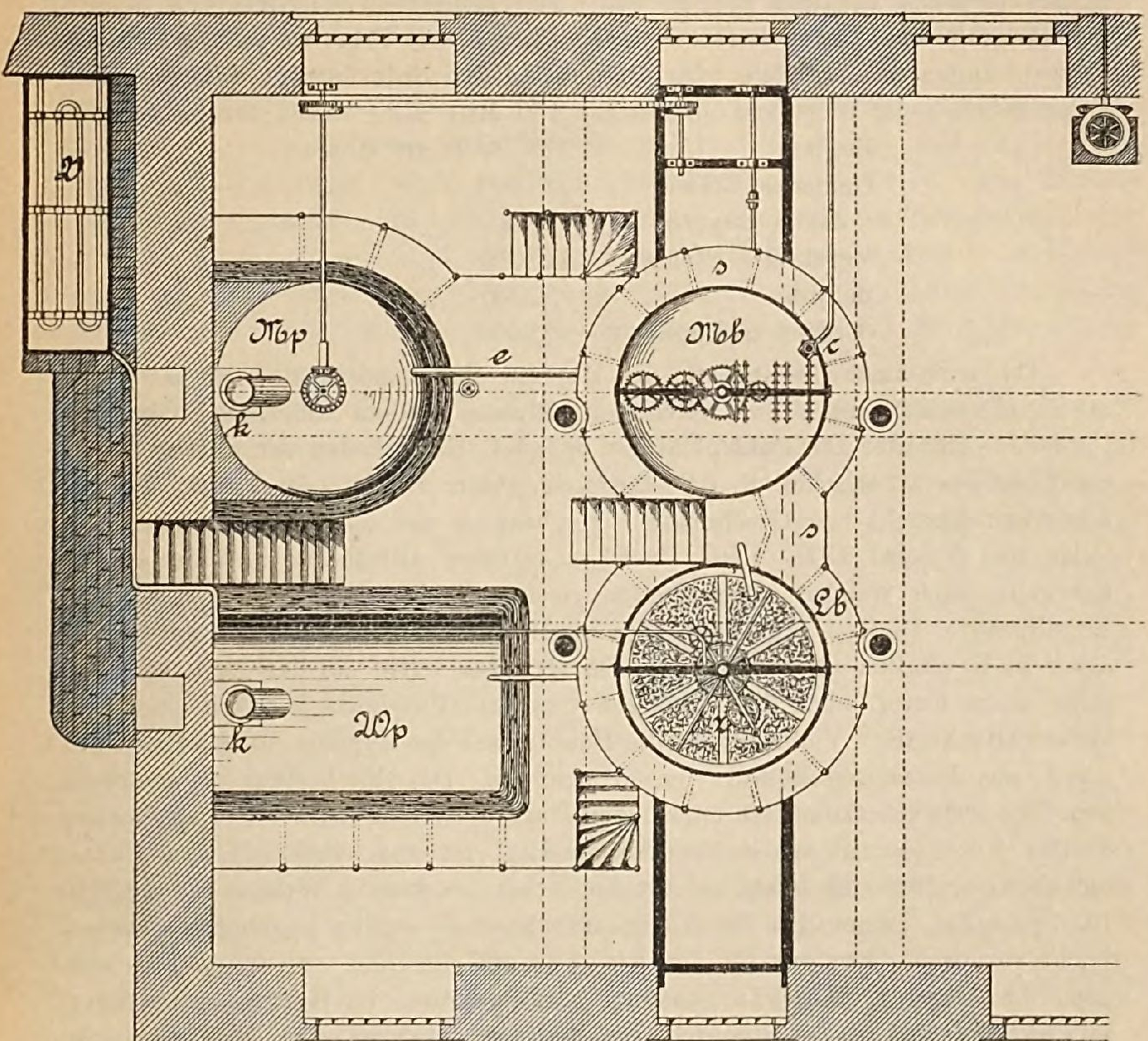


Fig. 157.

b) Kochen und Hopfen der Würze. Die klare Würze mit dem Anschwänzwasser fliefst zur Würzepfanne Wp, einer geräumigen aus Eisenblech genieteten, gedeckten Pfanne, wo sie gekocht und gehopft wird. Das Kochen hat den Zweck, die Fermentwirkung der Diastase und der übrigen Fermente dauernd zu vernichten und die gelösten Eiweifskörper auszufällen; durch den Hopfen, welcher hier während des Kochens zugegeben wird, erhält das Bier den Wohlgeschmack, gleichzeitig auch Haltbarkeit; die Gerbsäure des Hopfens befördert die Fällung der Eiweifsstoffe.

Der Hopfen, die weiblichen Blütendolden (-zäpfchen) von *Humulus lupulus,* wird seit dem 14. Jahrhundert für die Bierbrauerei kultiviert. Vor

dieser Zeit wurde Bier in der Regel ohne Hopfen gebraut, jetzt ist der Hopfen ein unentbehrlicher Rohstoff für Bier geworden, ohne welchen ein haltbares „Lagerbier“ überhaupt nicht herzustellen ist, wenn man nicht zu anderen konservierenden Zusätzen greifen will. Der Hopfenbau erfordert viel Einsicht und Sorgfalt, den besten liefert Böhmen (Saaz); sein Preis ist sehr erheblichen Schwankungen unterworfen. Die Produktion der Erde beträgt nahezu 1 Mill. DCtr. jährlich, im Wert von mindestens 150 Mill. Mk.; davon erzeugten 1886:

England	325 000	DCtr. Hopfen
Deutsches Reich	315 000	„ „
davon Bayern	153 000	„ „
Vereinigte Staaten	110 000	„ „
Belgien	57 000	„ „
Österreich-Ungarn	51 000	„ „

Die wirksamen Bestandteile des Hopfens sind hauptsächlich im Hopfenmehl (Lupulin) enthalten, welches in kleinen gelben klebrigen Kügelchen (Drüsen) sich unter den Doldenblättern befindet. Darin finden sich a) Hopfenöl, ein flüchtiges ätherisches Öl, 0,2—0,8 % in gutem Hopfen, der Träger des aromatischen Geruchs und Geschmacks. Es besteht aus einem Kohlenwasserstoff C_5H_8 und Valeral C_5H_9-COH, welches letztere allmählich in Valeriansäure übergeht, nach welcher alter Hopfen riecht. b) Die Hopfenbittersäure, Lupulinsäure, $C_{50}H_{70}O_8$ (?), kann man aus Hopfen durch Ausziehen mit Petroläther in Krystallen gewinnen; dieselbe verharzt leicht an der Luft, schmeckt selbst nicht bitter, aber ihre harzigen Oxydationsprodukte besitzen einen sehr bittern Geschmack. Vielleicht ist die Hauptmasse des Hopfens, c) das Hopfenharz, aus dieser Lupulinsäure hervorgegangen. Dasselbe besteht aus mehreren, zum Teil löslichen, zum Teil unlöslichen Harzen, welche stark bitter schmecken. d) Der konservierende Hopfenbestandteil ist zum Teil mit den Harzen identisch; er löst sich leicht in Alkohol-Äther, schwer in Wasser, ist ein Gift für Spaltpilze, namentlich für Milchsäurebakterien, welche ungehopftes Bier so leicht verderben, weniger für den Essigpilz und die Hefe. e) Spurweis scheint noch ein Alkaloïd, Hopeïn genannt, oder mehrere, im Hopfen enthalten zu sein, welche narkotische Eigenschaften besitzen; nachgewiesen ist Cholin und in einigen Hopfensorten Spuren Morphin. f) Gerbsäure ist wichtig als Eiweiſs fällender Bestandteil.

Die Hopfendolden eines guten Hopfens sollen unverletzt sein, die Deckblätter weiſslichgrün oder gelb, das Mehl klebrig, schwefelgelb, nicht braun, von angenehmem starkem Geruch. Beim Aufbewahren büſst Hopfen sehr an Aroma und sonstigen wertvollen Eigenschaften ein; man konserviert ihn durch sorgfältiges Trocknen und durch Schwefeln, Pressen und Einpacken in luftdichte Zinkkisten, welche bei niedriger Temperatur aufzubewahren sind.

Hopfenextrakte haben sich, obgleich sie zum Ausgleich guter und schlechter Ernten von groſsem Wert sein würden, noch nicht einzuführen vermocht. Hopfensurrogate, wie Wermut, Bitterklee sind ungenügend und verwerflich, da sie in der Regel nur den bittern Geschmack mit dem Hopfen teilen; noch schlimmer wären Pikrinsäure, Quassia oder Herbstzeitlose, deren Vorhandensein in Bieren aber der Biertrinker nirgends zu fürchten braucht.

Man wendet sehr wechselnde Mengen Hopfen an, auf 1 hl Bier 0,15—0,85 kg, für rasch zu trinkende Schankbiere und für süfses Bockbier wenig, für länger aufzubewahrende Lagerbiere viel; stark gehopft sind die feinen böhmischen, und am stärksten die englischen Biere Porter & Ale, welche über 1—1,3 kg Hopfen auf 1 hl bekommen. Nicht gehopfte Biere heifsen „Süfsbiere" oder „Braunbiere"; dieselben sind nicht haltbar.

Der Hopfen wird während des Kochens in der Würzepfanne zugegeben; man kocht 1—2 Stunden ohne Hopfen und nur $^1/_2$—$^3/_4$ St. mit Hopfen, um nicht zu viel flüchtiges Öl zu verlieren. Das Kochen ist beendet, wenn sich die Würze im Schauglase gut „bricht", d. h. wenn die gefällten Eiweifsstoffe sich rasch zu Boden setzten und die Würze klar und blank erscheint. Man zieht dann aus der Würzepfanne ab, läfst durch den Hopfenseiher gehen, worin die Hopfenblätter durch Siebe zurückgehalten werden, und hebt die heifse Würze aufs Kühlschiff.

c) Kühlen der Würze. Nach dem Kochen wird die Würze auf die Gärtemperatur abgekühlt, bei Untergährung auf + 5 ° C, bei Obergärung auf 12—15°. Gleichzeitig soll die Würze mit viel Luft in Berührung gebracht werden; ungelüftete Würzen vergären schlecht. Es ist wichtig, dafs die Temperatur von 50—20° rasch überschritten wird, weil sich hier leicht Spaltpilze in der Würze entwickeln. Man kühlt in der Regel zunächst auf dem Kühlschiff, auf 50—30° ab, dann mit dem Flächenberieselungskühler auf die Gärtemperatur. Man ist bemüht, namentlich die Kühlschiffe, auf denen Infektion der Würze durch wilde Hefen und Bakterien unvermeidlich ist, durch geschlossene Gefäfse zu ersetzen, z. B. Centrifugen, zu denen nur sterilisierte Luft Zutritt hat.

Das Kühlschiff ist eine grofse flache Schale aus Eisen (oder verzinntem Kupfer), in einem kühlen, durch Jalousiefenster gut zu lüftenden Raume aufgestellt, über welcher zuweilen noch Windflügel kreisen. Es setzt sich aus der Würze alsbald eine reichliche Menge von „Kühlgeläger" ab, aus den beim Kochen und durch Oxydation gefällten Stickstoff- und anderen Verbindungen bestehend. Die vom Kühlgeläger klar abgezogene Würze kommt zum Berieselungskühler, z. B. dem von Neubecker, welchen Fig. 158 schematisch darstellt. Die Würze läuft aus Rohr b aus vielen Öffnungen aufsen über eine Anzahl horizontal über einander liegender Röhren von herzförmigem Querschnitt herab. In den oberen Röhren 1—5 (in Wirklichkeit etwa 20) fliefst kaltes Brunnenwasser, bei d eintretend, durch senkrechte Verbindungs-

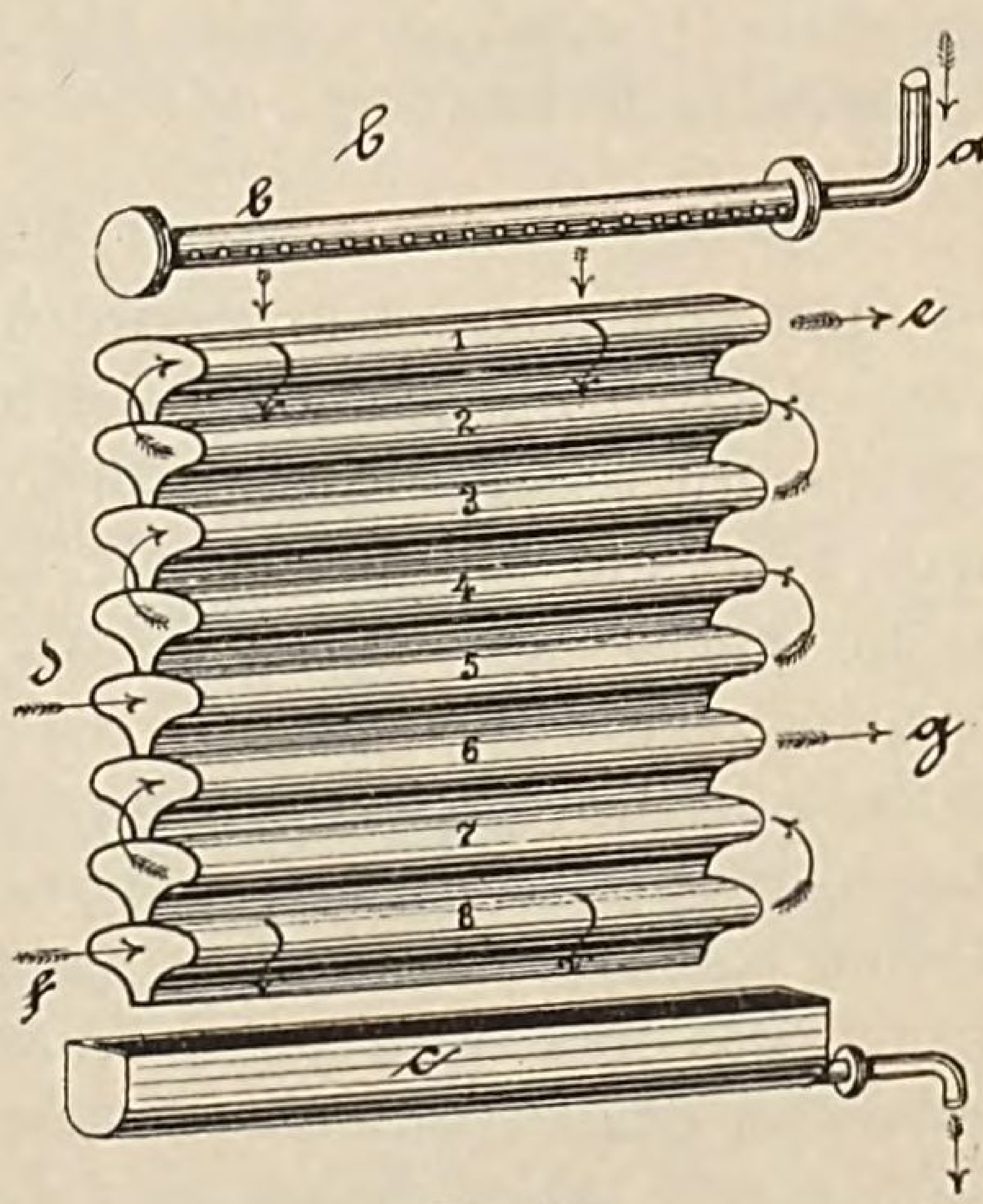


Fig. 158

rohre nach 4, 3, 2, 1 gelangend und bei e austretend; durch die unteren Röhren 6—8 fliefst von f nach g kälteres, durch die Kältemaschine auf nahezu 0° abgekühltes Kühlwasser; beide Kühlwässer fliefsen der warmen Würze entgegen und kühlen dieselbe so weit, dafs sie bei c mit + 5° C ankommt. Diese Flächenberieselungskühler sind, wenn die Röhren aus gut leitendem Metall bestehen (verzinntes Kupferblech), sehr wirksam; durch die Geschwindigkeit des Kühlwasserlaufes kann die Wirkung leicht geregelt werden.

Zusammensetzung der Würze. Die Stärke der Würze wird gemessen mit dem Saccharometer nach Balling, welches, von Brix verbessert, die Prozente einer reinen Rohrzuckerlösung bei 17,5° C angiebt. Der Brauer bestimmt damit annähernd den Gehalt an Extrakt, d. h. an gelösten Stoffen überhaupt, und nennt die vom Saccharometer angezeigten Prozente den „scheinbaren“ Extrakt, während durch Eindampfen und Trocknen bei 100° der „wirkliche“ Extraktgehalt der Würze gefunden wird. Die Stärke der Würze ist abhängig von dem Extraktgehalt des Malzes und der angewandten Wassermenge; Würzen für leichtere Biere haben einen Extraktgehalt von 10%, für die bayrischen gewöhnlich 12—14%, Bock- und Salvatorwürzen 16—18%, und noch mehr manche engliche Würzen.

Zusammensetzung einer Würze der Brauerei Weihenstephan:

Prozente Balling	13,7
Spez. Gewicht	1,0559
Maltose	8,880
Stickstoffsubstanz	0,8302
Asche	0,234
darin P_2O_5	0,084
Maltose : Nichtmaltose	1 : 0,53.

Das Verhältnis von Maltose zu Nichtmaltose schwankt zwischen 1 : 1 bis 1 : 0,3; die Stickstoffsubstanz (= N × 6,25) beträgt 0,3—1%; die Asche besteht zu 1/3 aus P_2O_5. Die Dextrine lassen sich nur soweit bestimmen, als sie durch Kochen mit Säuren verzuckert werden; Maltose wird unmittelbar durch alkalische Kupferlösung bestimmt.

3. Gärung.

Die abgekühlte Würze wird durch zugesetzte Hefe in Gärung versetzt, wodurch die Maltose unter Aufnahme von Wasser in Alkohol und Kohlensäure zerlegt wird. Man unterscheidet den eigentlichen Gärvorgang oder die Hauptgärung und die Nachgärung beim Lagern; erstere nimmt man in offenen Gärbottichen vor, im Gärkeller, dessen Temperatur bei Untergärung 5—6° beträgt; die seltener übliche, rascher verlaufende Obergärung vollzieht sich bei 12—25°. Nach beendigter Hauptgärung wird das „Jungbier“ auf Lagerfässer abgezogen, in denen es eine langsame Nachgärung durchmacht, bis es in den Konsum gelangt. Das Bier wird in viel kürzerer Frist trinkbar, als Wein; bei zu langem Lagern wird die Maltose aufgezehrt und das Bier wird durch Verdunstung der Kohlensäure schal und untrinkbar. „Schankbiere“

sollen schon nach 4—6wöchigem Lagern trinkbar sein, „Lagerbiere“ in der Regel nach 3 Monaten, was durch Regelung des Gärungsverlaufes ermöglicht wird.

Zur Gärung wird Bierhefe zugesetzt, welche sich bei jedem Gärungsvorgang auf das Zwei- bis Dreifache vermehrt und viele Male benutzt wird. Sie kann um so öfter wieder benutzt werden, je niedriger die Gärtemperatur und je sauberer der Betrieb ist; man sammelt gewöhnlich den nach beendigter Hauptgärung im Bottich abgesetzten Hefeschlamm, entfernt das Oberste (aus entarteten und schlecht entwickelten Zellen bestehend), wäscht mit kaltem Wasser und bewahrt hierin bis zur Wiederverwendung auf. Ein Teil kann verkauft werden. Allmählich entartet die Bierhefe und wird gegen die einer ähnlichen Brauerei ausgetauscht. Es gesellen sich den Kulturhefen mehr und mehr wilde Hefen, auch Bakterien hinzu, welche Bierkrankheiten und Trübungen erzeugen (S. 419). Sicherheit gegen unvorhergesehene Störungen gewähren die Reinhefen, welche (für Biere) jetzt von zahlreichen Kulturstationen bezogen werden können, 1 kg für 50 Mk. Dieselben werden zunächst in sterilisierter Würze vermehrt, dann wie gewöhnlich benutzt; sie halten sich viel länger rein und können im Falle des Entartens leicht wieder durch genau dieselbe Art ersetzt werden. Die Hefe beeinflufst den Geschmack des Bieres, und ihre Verschiedenheit scheint wesentlich die Ursache zu sein, weshalb z. B. in Berlin oder Leipzig, trotz gleicher Rohstoffe und Braumethoden, nicht genau dasselbe Bier gebraut wird, wie in München.

Der Gärkeller einer Brauerei mit Untergärung mufs gleichbleibende Temperatur von 5—6° C besitzen, derselbe lag früher immer halb unterirdisch. Über demselben lag ein im Sommer mit Eis gefüllter Raum, darunter die noch kühleren Lagerkeller. Heute legt man Gär- und Lagerkeller billiger ganz oberirdisch an, umgiebt sie mit Isolierschichten und kühlt mit abgekühlter Salzlösung, welche, von einer Kältemaschine kommend, in eisernen, unter der Decke liegenden Röhren die Räume durchfliefst (vergl. S. 30). Man hält damit die Räume gleichzeitig trocken, da sich die Wasserdämpfe fortwährend an den kalten Rohren als Eis niederschlagen, während man bei der alten Eiskühlung stets feuchte und Schimmelbildungen ausgesetzte Räume hatte. Auch kann man mit Hilfe der Kältemaschine im heifsesten Sommer ebenso gutes Bier brauen wie im Winter, während früher im Sommer überhaupt kein untergäriges Bier gebraut wurde. In keiner gröfseren Brauerei fehlt daher jetzt die Kältemaschine.

Die Gärgefäfse sind offene Kufen von 30 hl Inhalt, gewöhnlich von Eichenholz, innen mit Lack überzogen, welcher alle Jahre zu erneuern ist; geeignet sind auch Glas- oder emaillierte Eisenbottiche, aber teuer. Die Bottiche stehen 1 m über dem Boden auf Trägern, damit sie auch aufsen sauber gehalten werden können, und damit die Kohlensäure nach unten abfliefsen kann; Öffnungen unten in der Kellerwand führen letztere ins Freie. Über den Bottichen läuft das Würzezuleitungsrohr hin, unten ein Rohr für das abzulassende Jungbier.

Zum Abkühlen der gärenden Würze dienen eingehängte Plattenkühler, doppelwandige Bleche von verzinntem Kupfer, in denen abgekühltes Süfswasser zirkuliert; weniger gut sind „Eisschwimmer", Gefäfse, welche auf der Würze schwimmen und mit Eis gefüllt sind.

Die Gärung beginnt mit dem „Anstellen", „Zeuggeben", d. h. Zusetzen von 30—60 l Hefebrei zu 100 hl Würze, bei einer „Anstelltemperatur" von 5—6° C. Nach 12—20 Std. kommen Bläschen von Kohlensäure, und nach 24 Std. bildet sich die erste schwache Schaumdecke, das Bier „ist angekommen". Die Decke erhält ein gekräuseltes Aussehen, „niedere Krausen", welche in 2—3 Tagen rasch zunehmen, „hohe Krausen". Nun gehen die Krausen allmählich wieder zurück, und werden bräunlich fleckig von ausgeschiedenem Hopfenharz, und nach 10—12 Tagen, je nach der Stärke der Würze, ist die Hauptgärung beendet und die Hefe hat sich gröfstenteils auf dem Boden abgesetzt. Eine zu „hitzige" Gärung kann man mäfsigen durch starkes Darren des Malzes, durch starkes Hopfen der Würze, durch Anwendung von wenig Stellhefe und durch Erniedrigung der Gärtemperatur.

Man verfolgt den Verlauf der Gärung durch Prüfung der filtrierten Würze mit dem Saccharometer. Die Verminderung der Saccharometergrade wird als „Attenuation" bezeichnet, und zwar erhält man die „scheinbare" Attenuation, wenn man die Würze vor und nach der Gärung, nach Entfernung der Kohlensäure durch Schütteln, unmittelbar mifst; in dem unten angegebenem Beispiele beträgt sie $13{,}7 - 6{,}0 = 7{,}7$; die „wirkliche" Attenuation findet man mit dem Saccharometer, nachdem man den Alkohol, welcher das spez. Gewicht vermindert, durch Kochen entfernt und das ursprüngliche Volum oder Gewicht durch Auffüllen mit Wasser wieder hergestellt hat. Das Verhältnis des verschwundenen Extraktes zum ursprünglichen giebt den „Vergärungsgrad" an, in unserm Beispiele $\frac{7{,}7}{13{,}7} \times 100 = 56{,}2$. Genauer, aber umständlicher ist es, dazu den „wirklichen" Extrakt durch Abdampfen und Trocknen bei 100° zu bestimmen.

Bierwürze von Weihenstephan während der Gärung:

	Würze	4. Tag (hohe Krausen)	8. Tag (zurückgehend)	12. Tag (beim Abziehen)
Spez. Gew.	1,056	1,045	1,028	1,025
Saccharometer (Balling)	13,7	11,5	6,7	6,0
Wirklicher Extrakt	—	—	7,59	6,98
Alkohol	—	—	2,95	3,25
Maltose[1]	8,88	6,09	3,34	2,19
Stickstoffsubstanz	0,83	0,75	0,66	0,60
Asche	0,234	0,230	0,222	0,220
P_2O_5	0,084	0,082	0,079	0,078
Maltose : Nichtmaltose	1 : 0,54	—	1 : 1,27	1 : 2,10

Die Obergärung, welche in England ausschliefslich, in Deutschland nur noch in kleineren Brauereien üblich ist, ist weit leichter auszuführen, er-

[1]) Diese durch Fehlingsche Lösung gefundene Maltose kann auch in Form von Maltodextrinen im Bier vorhanden sein.

möglicht kleinere Betriebe, erfordert weniger geräumige Gär- und Lagerkeller und weniger kostspielige Anlagen, als die Untergärung. Die Anstelltemperatur beträgt 10—15°, die Hauptgärung verläuft stürmisch in 2—3 Tagen; zuweilen wird sie durch Kühlschlangen mit Brunnenwasserkühlung verlangsamt. Zuletzt hat sich die Hefe zum Teil oben, zum Teil unten im Bottich gesammelt, so daſs beim Abziehen des Jungbieres ziemlich viel davon mit auf die Fässer gelangt und rasche Nachgärung und baldige Trinkbarkeit des Bieres bewirkt.

Die bei der Gärung entwickelte Kohlensäure geht fast überall verloren; die Brauerei Guiness & Co. in Dublin (S. 435) nimmt die Gärung in 27 600—2000 hl fassenden geschlossenen Gärtonnen vor, leitet die Kohlensäure durch Wäscher, trocknet sie mit SO_4H_2 und verdichtet sie in eisernen Cylindern zu Flüssigkeit.

L a g e r n. Während des Lagerns wird ein weiterer Teil der Maltose durch N a c h g ä r u n g langsam zersetzt, und zwar um so rascher, je früher das Jungbier „gefaſst“ wird, d. h. je mehr suspendierte Hefe es enthält, und je höher die Temperatur ist; eine zu träge Nachgärung kann durch Zusatz von hefetrübem Jungbier wieder belebt werden. Auch Geschmackstoffe entstehen bei der Nachgärung, das Jungbier schmeckt fade. Die Lagerkeller für untergärige Lagerbiere müssen eine Temperatur von 0—3° haben. Obergärige Biere sind in der Regel nach einigen Wochen trinkbar und bedürfen eines weniger kühlen Lagerraumes. Die Lagerfässer von Eichenholz fassen 10—100 hl, sie sind um so gröſser, je länger das Bier lagern soll; die Spundlöcher bleiben zunächst geöffnet für die entweichende Kohlensäure. Die Fässer sind innen mit Pech ausgegossen, einer bei Handwärme knetbaren, bei etwa 50° schmelzenden Mischung von Kolophonium und schweren Harzölen; das Pichen hat den Zweck, die Fässer für Kohlensäure und Luft undurchlässig zu machen. Schlechtes Pech giebt dem Bier einen Pechgeschmack. Das Pech muſs jährlich einmal erneuert werden. — Eine Brauerei von 100000 hl jährlicher Produktion bedarf bei ¼jähriger Lagerzeit etwa 1000 Fässer von 25—50 hl, im Werte von je 750 Mk.

Das konsumreife, klare Bier wird schlieſslich mittels Druckluft durch Schläuche in die kleineren Fässer zum Versand abgezogen. Dieselben werden fest verspundet, so daſs die immer noch ganz langsam fortschreitende Gärung beim Ausschänken einen schwachen Kohlensäuredruck erzeugt. Wichtig ist die Behandlung des Bieres nach dem Verlassen der Brauerei. Ein Transport bei heiſser Sommertemperatur kann das beste haltbarste Bier in kurzer Zeit verderben; die heutigen Eisenbahn-Transportwagen sind daher mit doppelter Decke (auch Wänden) und Eiskühlung eingerichtet. Im angebrochenen Faſs steht Bier rasch ab durch Verlust von Kohlensäure und Aufnahme von Sauerstoff; es ist deshalb das Ausschänken mit komprimierter Kohlensäure, namentlich wo Druckleitungen angewandt werden, von Wert.

Für überseeische Transporte wird das Bier p a s t e u r i s i e r t, und zwar in der Regel in guten und gut verkorkten Flaschen, welche im Wasserbad ½—1 Std. auf 50—60° erhitzt werden; um so höher und länger, je höher die Transporttemperatur ist. Pasteurisieren von Faſsbier ist umständlicher und muſs, um Verlust von Kohlensäure zu verhüten, in Druckkesseln geschehen.

Konservierend für Biere wirkt, wie Pasteurisieren, auch Salicylsäure (2—5 g auf 1 hl), welche die Spaltpilze tötet und die Hefewirkung zunächst verlangsamt; auch Saccharin, sowie Calciumbisulfit; doch ist von diesen Zusätzen in der Regel Abstand zu nehmen, da Bier für nicht zu weiten Transport durch starkes Darren des Malzes, starkes Hopfen, starke Vergärung und starkes Einbrauen, d. h. hohen Alkoholgehalt, genügend haltbar gemacht werden kann.

Erzeugnis. Das Bier verdankt seine berauschenden bezw. belebenden Eigenschaften dem Alkohol, seine erfrischenden der Kohlensäure, seine aromatischen dem Hopfen und seine nährenden dem Extrakt. Das Zusammentreffen dieser vielen vortrefflichen Eigenschaften ist Ursache des ungeheuren, täglich zunehmenden Verbrauchs. Das Bier enthält aufser Wasser: Alkohol, Kohlensäure, Dextrine, Maltose, auch durch Inversion gebildete Dextrose; Stickstoffsubstanzen, namentlich Peptone und Amide; Asche, davon $^1/_3$ P_2O_5; ferner in kleinen Mengen Glycerin und Bernsteinsäure, die normalen Nebenprodukte der Gärung; Milchsäure (die saure Reaktion rührt zum Teil von sauren Phosphaten her) und Spuren Essigsäure und andere flüchtige Säuren; mehr Essigsäure bildet sich beim Abstehen und Sauerwerden.

Ein Bier, welches nur wenig Kohlensäure enthält und nicht mehr in Gärung begriffen ist, heifst „abgestanden"; ein an Alkohol reiches heifst „stark", ein daran armes „schwach" oder „dünn". Dünnes Bier ist gleichzeitig arm an Extraktstoffen, während ein daran reiches „dick", „rund", „vollmundig" heifst. Die Extraktstoffe halten auch die Kohlensäure fest und machen das Bier schaumhaltend und den Schaum feinblasig. Ein helles, vollkommen klares, nicht zu starkes Bier heifst „weinig". Stark gehopfte Biere heifsen „Bitterbiere", schwach oder nicht gehopfte „Süfsbiere". — Thausing unterscheidet drei Hauptsorten Biere: das leichtere, weinige Wiener, das sehr helle und stark gehopfte Böhmische und die stärkeren dunkeleren extraktreicheren Bayrischen Exportbiere. Die Exportbiere werden aus stärkeren, 13—15prozentigen Würzen gebraut und stärker gehopft, als die Schankbiere, auch stärker als die in gutem Keller lagernden Lagerbiere. Aus besonders starken Würzen, von 16—18% Extrakt, braut man die Doppelbiere: Bock-, Salvator- oder Märzbiere, welche viel unvergorenen Zucker enthalten und wenig gehopft werden und deshalb bald getrunken werden müssen. Noch stärkere Würzen, bis 24%, liefern die starken und extraktreichen englischen Porter (dunkel, Brown) und Ale (hell); dieselben werden durch Obergärung hergestellt, aber so stark gehopft, dafs sie sehr haltbar sind und viel exportiert werden. Die gewöhnlichen englischen Schankbiere sind leicht und hell.

Besondere Biere. Nur in Bayern ist „Bier" ein nur aus Gerstenmalz, Hopfen, Hefe und Wasser bereitetes Getränk. In Norddeutschland und anderen Ländern werden seit Alters auch aus anderen Rohstoffen Biere erzeugt, welche freilich durch die nach bayrischer Art gebrauten mehr und mehr werdrängt werden. Sie sind meist wenig haltbar und haben nur Bedeutung als Lokalbiere.

Das Berliner Weifsbier wird hergestellt aus 3 T. Weizenmalz und 1 T. Gerstenmalz; auf 100 Malz ²/₃—³/₄ T. Hopfen. Die Würzen sind 8—12° Bl. stark; die Gärung ist Obergärung mit Eiskühlung. Die Nachgärung verläuft z. T. auf Flaschen oder Steinkruken, so dafs das Bier sehr stark schäumt; es kommt nach 1—6 wöchigem Lagern zum Konsum. Das Weifsbier ist reich an Milchsäure, trüb von Hefe und sehr hell. — Grätzer Bier (Prov. Posen) ist ein haltbares obergäriges Bier aus Weizenmalz; das Malz wird auf Rauchdarren getrocknet, weshalb das Bier rauchig schmeckt. — Süfs-, Braun- und Weizenbiere sind ungehopfte Biere, aus Gerstenmalz und Weizenmalz, mit und ohne Zusatz von ungemalztem Getreide, Rohfrüchten, namentlich Reis und Mais, hergestellt; Mais-Gerstenmalzbier erfreut sich namentlich in den Vereinigten Staaten grofser Beliebtheit. — Die ungehopften dunkelen Braunbiere befinden sich beim Konsum in lebhafter Nachgärung, schäumen sehr stark und halten sich nicht; auch die gehopften Rohfruchtbiere sind wenig haltbar. —

Zusammensetzung einiger Biere:
100 cc Bier enthalten in Grammen, nach Thausing:

	Spez. Gew. b. 17,5°	Extrakt der Stammwürze[1])	Alkohol	Flüchtige Säure (Essigs.)	Extrakt	Extrakt besteht aus						
						Maltose	Dextrin	Stickstoffsubstanz	Säure (Milch-)	Asche	Hopfenextrakte, Röststoffe Glycerin etc. (Differenz)	Vergärungsgrad
Wiener Schankbier (1887) (Simmering)	1,013	10,39	2,91	0,004	4,41	1,11	2,45	0,31	0,118	0,175	0,26	57,7
Wiener Lagerbier (1887) (Simmering)	1,017	13,26	3,70	0,008	5,71	1,80	2,71	0,44	0,150	0,223	0,36	56,9
Pilsener Lagerbier (1887)	1,016	12,45	3,43	0,008	5,45	1,50	2,91	0,36	0,142	0,205	0,33	56,2
Münchener (Spatenbräu) Exportb. (1887)	1,020	14,71	3,94	0,010	6,72	2,06	3,28	0,41	0,166	0,209	0,60	54,3
Berliner Königstädter (1887) helles	—	12,90	4,19	0,009	5,28	1,38	—	0,37	0,141	0,191	Glycerin 0,24	62,7
do. dunkles	—	15,23	3,94	0,027	7,73	1,68	—	0,40	0,148	0,229	0,21	49,2
Münchener Salvator (Kindl)	—	19,56	4,78	—	10,67	3,23	5,31	0,65	0,147	0,294	0,10	45,4
Ale (Edinburgh)	—	15,35	5,70	—	4,50	0,48	3,86	0,53	0,18	—	—	—
Strong Ale (Bass)	—	24,94	7,88	—	10,76	—	—	—	—	—	—	—
Berliner Weifsbier (1888)	1,012	9,62	2,82	—	4,21	0,92	2,10	0,32	0,234	0,124	—	56,3

[1]) Berechnet aus Alkohol × 2,1 + Extrakt.

Broyhan (Hannover) und Mumme (Braunschweig) sind dunkele, starke Malzextrakte, die noch sehr viel Zucker enthalten; die Mumme ist ein süfser Sirup mit 40 % Extrakt. — Die Leipziger bezw. Döllnitzer Gose erleidet die Nachgärung in langhalsigen offenen Flaschen, welche in Pferdemist stehen. Sie ist sehr hell, trüb, reich an Milchsäure mit einem starken Bodensatz von Hefeschlamm. — Die belgischen Biere: Lambic, Faro und Mars werden aus Gerstenmalz und ungemalztem Weizen bereitet und ohne zugesetzte Hefe vergoren; man überläfst die Würze in Fässern mit offenem Spunde einer langsamen Selbstgärung, welche $^1/_2$—$^3/_4$ Jahre dauern kann; infolgedessen sind diese Biere sehr milchsäurereich. — Sake, ein seit alters aus Reis hergestelltes Getränk der Japaner; man verzuckert die Stärke ohne Malz mit Hülfe eines Schimmelpilzes und überläfst der freiwilligen Gärung. — Meth ist ein wesentlich aus Honig durch Malzschrot-Hefe vergorenes Getränk, in Rufsland in mehr als 500 Brauereien hergestellt. — Pomba nennen die Eingeborenen Ostafrikas ihr Hirsebier.

Zuckerbiere. In vielen Brauereien, namentlich Englands, werden Stärkezucker, Maltose, auch Rohrzuckersirupe der Würze vor der Gärung zugesetzt, um das Bier zu verstärken. Da Stärkezucker und Maltosesirupe dextrinhaltig sind, so wird durch diesen Zusatz nicht nur der Alkohol-, sondern auch der Dextringehalt, aber nicht die Stickstoffsubstanzen vermehrt; doch sind die Dextrine des Stärkezuckers gesundheitsnachteilig, weshalb dieses Surrogat mehr und mehr verboten wird. Reine Dextrose oder Maltose erhöhen nur den Alkoholgehalt der Biere, die deshalb nur als „Dextrose“- oder „Maltosebiere“ verkauft werden sollten. Glycerin dem Bier zuzusetzen, um Extrakt oder Gesckmack zu verbessern, ist zu verbieten, da solche Biere schlecht bekömmlich sind.

Andere Zusätze, welche in der Regel ein schlechtes Erzeugnis in besseres Licht zu setzen bestimmt sind, wie: Bierkouleur, Süfsholz als Klär- und Süfsmittel (ein normal gebrautes Bier bedarf keiner Klärmittel) und alle Hopfensurrogate sind zu beanstanden.

Nebenprodukte der Brauereien. 1. Treber. 100 Malz geben 120 Treber mit 30—35 Trockensubstanz; in 100 Trebertrockensubstanz sind etwa enthalten:

23 %	Stickstoffsubstanz
5 „	Fett
48 „	Stärke, Zucker und Dextrine
19 „	Rohfaser
5 „	Asche
100 %	

Die gröfsere Hälfte der Stickstoffsubstanzen, der Fette und der Phosphorsäure des Malzes bleiben in den Trebern.

Die Treber erleiden beim Lagern bald Milchsäuregärung und Fäulnis, am wenigsten in Mieten; sie werden jetzt häufig in besonderen Biertreber-Trockenanstalten getrocknet und haltbar gemacht. Sie sind geschätzt als Viehfutter. — 2. Malzkeime; dieselben enthalten, getrocknet, 20—30 % Stickstoff-

substanz und viel Fett und dienen ebenfalls als Viehfutter. — 3. Die ausgelaugten Hopfenblätter sind weniger verwertbar. — 4. Hefe. Manche Brauereien betreiben einen schwungvollen Handel mit Hefe als Saathefe für andere Brauereien.

Spiritus.

Das Altertum kannte zwar Wein und Bier, aber nicht den Weingeist, Spiritus; die Alchemisten vom 8. Jahrhundert an lernten ihn kennen durch Erfindung der Destillation. Man erhielt durch Destillieren gegorener Flüssigkeiten zunächst nur einen sehr mit Wasser verdünnten „Branntwein", man konzentrierte ihn durch Rektifikation und durch Behandeln mit wasserentziehender geglühter Potasche. Reiner „absoluter Alkohol" ist erst Ende des vorigen Jahrhunderts durch Lowitz bekannt geworden.

Anfangs nur für chemische und offizinelle Zwecke benutzt, wurde der Spiritus bald Genufsmittel; heute wird bei weitem die Hauptmenge vertrunken, teils als unmittelbar hergestellter Trinkbranntwein, Korn-, Kirschbranntwein, Cognak, Rum; teils als alkoholisierter Wein und in Form von Likören, wozu der Spiritus zunächst in reiner Form gewonnen wird. Aufserdem dient der Spiritus mannigfachen gewerblichen Zwecken: für Teerfaben, Lacke und Firnisse, Parfümerieen, Essigsäure, Äther, Essigäther, Chloroform, Chloralhydrat, Collodium, Knallquecksilber, Antipyrin und zahlreiche andere chemische Präparate, zum Umkrystallisieren von Alkaloïden und von Salicylsäure, und als Brennspiritus.

Mit der Zunahme der Produktion und dem Sinken des Preises hat der Genufs der Branntweine in einer der Volkswohlfahrt bedrohenden Weise zugenommen, so dafs der Staat durch Besteuerung und Gesellschaften durch Agitation den Genufs einzuschränken und Bier, Kaffee u. dergl. an seine Stelle zu setzen suchen. Es ist ein Irrtum zu glauben, dafs der Branntwein bei harter Arbeit und im kalten Klima unentbehrlich sei, vielmehr ist der Alkoholgenufs Sache der Gewohnheit, welche früher nicht in dem Mafse vorhanden war und welche bekämpft werden kann. Der Verbrauch an Trinkbranntwein, auf absoluten Alkohol berechnet, beträgt auf den Kopf in Deutschland 4,4 l (der für gewerbliche Zwecke etwa 1 l) in Frankreich 4,35 l, in Österreich-Ungarn 3,5 l, in England 2,2 l, in Dänemark 9,4 l, in Schweden heute 3,9 l (1830: 27,1 l), in Norwegen 1,7 l (1834: 8 l). Es verhält sich mit dem Alkohol wie mit dem Opium und Tabak; diese Reizmittel erregen das Nervensystem zunächst in angenehmer Weise und werden demselben nach häufigem Genusse so unentbehrlich, dafs nur unter starken Unlustempfindungen wieder darauf verzichtet werden kann; sie zerrütten schliefs-

lich das Nervensystem; absoluter Alkohol wirkt aufserdem giftig durch Wasserentziehung. In sehr verdünntem Zustande besitzt der Alkohol als brennbarer Stoff, wenn auch nur geringen, Nährwert.

Der Alkohol findet sich nur spärlich in der Natur in Form von Estern in manchen ätherischen Ölen; man kann ihn auch künstlich aus den Elementen herstellen. Technisch wird er stets aus Zucker bezw. Stärkemehl durch Gärung gewonnen. Noch vor 100 Jahren erzeugte Deutschland den Spiritus fast nur aus Roggen und Weizen; heute sind Kartoffeln der Hauptrohstoff, welche von gleicher Bodenfläche mehr und billigere Stärke liefern, als die Getreidekörner, und einen leicht zu reinigenden Spiritus geben. Die Herstellung geschieht in engster Verbindung mit der Landwirtschaft; die Landwirte, oft zu Gesellschaften vereinigt, ähnlich wie die Zuckerrübenbauer, verarbeiten selbstgebaute Kartoffeln in einer gemeinsamen Fabrik (in den Wintermonaten bis Mai) auf Spiritus und verwerten die Abfälle, die Schlempe, zur Viehfütterung. Weil die Spiritusschlempe sämtliche Nährstoffe der Kartoffel, mit Ausnahme der in Spiritus umgewandelten Kohlenhydrate, welche aus Atmosphärilien gebildet werden, noch enthält, — viel vollständiger als die Abfallstoffe der Zuckerfabriken, wo die Melasse verkauft wird, — so ermöglicht die Schlempefütterung eine ausgedehnte Viehhaltung, wodurch wiederum trefflicher Dünger erzeugt und dem Boden die Nährsalze zurückgegeben werden.

Indessen giebt es neben solchen „landwirtschaftlichen Brennereien“ — welche (vom deutschen Steuergesetz definiert) ausschliefslich Getreide oder Kartoffeln verarbeiten, sämtliche Schlempe in der eigenen Wirtschaft verfüttern und den erzeugten Dünger auf selbstbewirtschafteten Feldern verwerten —, die an Umfang gröfseren, an Zahl geringeren „gewerblichen“ Brennereien, welche z. T. in den Städten liegend, die Abfälle weniger vorteilhaft verwerten, die Schlempe nicht in eigener Wirtschaft verfüttern, sondern verkaufen, wie in Wien z. B. an die „Milchmeier“, und auch die Rohstoffe, z. B. Mais, ganz oder teilweise kaufen; oder welche, wie die grofsen ungarischen Maisbrennereien, die Schlempe an eigenes Mastvieh verfüttern (2000 Stück und mehr Rinder in einer Brennerei), aber den Dünger an Landwirte oder an Düngerfabriken verkaufen. Die daraus hervorgehenden Nachteile müssen durch gröfseren und vollkommeneren Betrieb oder durch Herstellung eines wertvollen Trinkbranntweins aufgewogen werden. Das Bestreben der Spiritusindustrie sowohl wie das der Landwirtschaft mufs dahin gehen, das Band zwischen beiden wieder fester zu knüpfen, denn die Landwirtschaft der europäischen Industriestaaten wird nur durch Zuhilfenahme der landwirtschaftlichen Industrien: Zucker, Spiritus, Stärke, Cellulose etc. bei dem heutigen Welthandel existenzfähig bleiben.

Rohstoffe und Fabrikate. Statistik.

Die Rohstoffe der Spiritusindustrie lassen sich in drei Gruppen einteilen: in alkoholhaltige, zuckerhaltige und stärkemehlhaltige (mehlige) Rohstoffe.

A. Die Weinländer Frankreich, Österreich, Süddeutschland u. a. destillieren alkoholhaltige Rohstoffe auf Trinkbranntweine, welche wegen ihres Aromas oft hochgeschätzt sind. Der echte Cognak der Charente mit 50—60 % Alkoholgehalt stammte früher ausschliefslich aus frisch vergorenen Traubenweinen, jetzt, nachdem die Reblaus die französische Weinernte stark vermindert hat, auch viel aus Weintrestern, Weinhefe und Weingeläger. Diese Abfälle enthalten die aromatischen Stoffe des Weines, aber von weniger feinem, schärferem Geschmack; das hieraus durch Destillation gewonnene Weinöl (Drusenöl, Cognaköl, S. 432) liefert, Spiritus-Wassermischungen zugesetzt, geringere Cognaksorten. Auch werden Cognaköle auf künstlichem Wege, z. B. durch Ätherifizieren der Säuren des Kokosfettes, erzeugt. Die feinsten Cognaksorten, welche mit 1000 Frcs. das Hektoliter bezahlt werden, „la grande Champagne“, dienen als Zusätze zum Champagner. Heute wird Cognak aus Wein auch in Ungarn, Spanien und am Rhein erzeugt. Wie beim Wein und Bier, entwickeln sich beim Cognak und anderen Trinkbranntweinen die feinsten Geschmackstoffe erst beim Lagern.

Seltener verwertet man Bier und Bierabfälle durch Destillation auf Spiritus.

B. Zuckerhaltige Rohstoffe dienen zur Spiritusgewinnung im Grofsen wie im Kleinen. Frankreich erzeugt $^1/_3$ seines Gesamt-Spiritus aus dem Saft der Zuckerrübe, während in Deutschland dieser Rohstoff wegen der Maischraumsteuer (S. 462) ganz ausgeschlossen ist; er giebt zu dünne Maischen. Dagegen wird in allen Staaten mit Zuckerrübenbau die Rübenmelasse auf Spiritus verarbeitet, namentlich in Frankreich und in Böhmen; in Deutschland ist die Melassebrennerei seit 1887 wieder in starker Zunahme begriffen, obwohl hier das Entzuckern der Melasse meist vorgezogen wird. Die Melasse des Zuckerrohres, Zuckerschaum und andere Abfälle der Zuckerfabriken liefern auf Jamaica und Cuba den echten Rum durch Selbstgärung und Destillation, mit 70 % und mehr Alkohol. Die meisten Rume des Handels sind indessen Kunstprodukte, aus Spiritus, Wasser und Rumessenz gemischt und durch Zuckerkouleur gefärbt; die Rumessenz aus Essig-, Ameisen-, Buttersäure- und anderen Estern bestehend, wird z. B. durch Destillation von Stärke mit Alkohol und Schwefelsäure hergestellt.

In Nord-Amerika dient Sorghum für die Spiritusgewinnung, welches wegen seines hohen Invertzuckergehaltes für die Zuckerindustrie wenig

geeignet ist. Topinambur, die Wurzelknolle der aus Brasilien stammenden Erdbirne, welche Laevulose und Inulinstärke enthält, wird zuweilen verarbeitet. Im Schwarzwald und in der Schweiz liefern die zuckerreichen Kirschen den Kirschbranntwein, in Österreich-Ungarn und den Donauländern, auch in Süddeutschland die Pflaumen den Slibowitz, beide geschätzt wegen ihres den Kernen entstammenden Bittermandelöls (und etwas Blausäure). In Graubünden brennt man aus der zuckerreichen Wurzel des gelben Enzians (Laevulose) den durch einen feinen Bitterstoff ausgezeichneten Enzianbranntwein; Genever wird in Holland und England aus Korn und Wacholderbeeren (Juniperus) hergestellt. Alle süfsen Fruchtsäfte von Stein-, Kernobst und Beerenfrüchten, Äpfel, Birnen, Melonen, Feigen, Vogelbeeren, Himbeeren etc. geben, der Selbstgärung überlassen (event. noch mit Zucker versetzt) und destilliert, Branntweine von besonderem Aroma.

C. Die wichtigsten Rohstoffe sind die stärkemehlhaltigen, namentlich die Kartoffel und die Getreide. In Deutschland werden $^3/_4$ des Gesamtspiritus aus Kartoffeln gebrannt, namentlich in den östlichen Provinzen Preufsens, und zwar fast nur in landwirtschaftlichen Brennereien, während der deutsche Westen viel Kornbranntwein aus Roggen brennt, zuweilen unter Zuhilfenahme von Weizen, Gerste und Hafer. Die deutschen Getreidebrenner erzeugen meist als Hauptprodukt Prefshefe, s. u. In Frankreich spielt die Kartoffel für Spiritus keine grofse Rolle, auch die Getreide (Mais und Roggen) sind in den letzten Jahren mehr durch Melasse verdrängt. Rufsland, welches früher fast nur Roggen verarbeitete, stellt heute die Hälfte seines Spiritus aus Kartoffeln her. Belgien verarbeitet für seine sehr hochprozentigen, rasch zu vergärenden Dickmaischen vorwiegend Weizenmalz. Die Maisländer Ungarn und Nord-Amerika vergären ungeheure Mengen Mais, doch fängt man auch in Ungarn an, da wo die Kartoffel gedeiht, zu dieser — oder zur Rübenmelasse — überzugehen, weil Mais relativ teurer ist. In Deutschland wird Mais öfter mit Kartoffeln zusammen gemaischt, um eine nährstoffreichere Schlempe zu gewinnen. Italien verarbeitet fast nur Mais; England Weizen, Gerste und Reis, aus gemalzter Gerste wird in Schottland der echte Whisky gebrannt. Ostindien erzeugt (Goa, Batavia, Ceylon) aus Reis, oft mit zugesetztem Palmsaft, den Arrac. Buchweizen wird in Prefshefefabriken mit verwendet.

Ein wichtiger Rohstoff der Tropen ist die Batate, die „süfse Kartoffel", die fleischige kartoffelähnliche Wurzelknolle einer Convolvulacee, welche neben Stärke einige Prozente Zucker enthält, in Brasilien, Westindien, Algier und auf den Azoren gebaut und in grofsen Fabriken auf Spiritus verarbeitet wird. Dari, eine Hirseart des Orients, wird nach Europa eingeführt und wie Mais verarbeitet. Die Rofskastanie

mit 40 % Stärke ist wenig geeignet, weil ihr hoher Gerbsäuregehalt die Gärung beeinträchtigt und der Spiritus sehr fuselreich wird. — Der beim Brotbacken durch Hefewirkung gebildete Spiritus geht leider, soweit er nicht im Brot bleibt, verloren.

Das Problem, aus der billigen, in der Natur so verbreiteten Holzcellulose Spiritus technisch herzustellen, ist noch nicht gelöst worden.

Mineralspiritus. Künstlich läfst sich der Alkohol am leichtesten aus dem Äthylen gewinnen, einem Produkt der trockenen Destillation der Steinkohlen. Äthylen, C_2H_4, verbindet sich mit Schwefelsäure zu Ätherschwefelsäure $SO_2(OH)(OC_2H_4)$; diese zerfällt beim Kochen mit Wasser in Alkohol und Schwefelsäure:

$$SO_2 <^{OH}_{OC_2H_5} + H_2O = SO_2 <^{OH}_{OH} + C_2H_5\text{-}OH;$$

doch ist dies Verfahren viel zu teuer, um technisch ausführbar zu sein.

Deutschland erzeugte 1890/91 im Ganzen 2969000 hl Spiritus (von 100 %), und zwar:

2225000 hl	aus Kartoffeln	in	6364	landwirtschaftlichen	Brennereien
8000 „	„ „	„	24	gewerblichen	„
172000 „	„ Getreide	„	5075	landwirtschaftlichen	„
340000 „	„ „	„	903	gewerblichen	„
201000 „	„ Melasse	„	26	Melassebrennereien	
23500 „	„ anderen Stoffen	„	45374	Brennereien.	
Sa.: 2969500 hl		in	57766	Brennereien.	

Die meisten Brennereien sind die ganz kleinen Betriebe Süddeutschlands, namentlich Badens und Elsafs-Lothringens, welche aus Obst nur Haustrunk brennen. U. a. wurden 9000 hl Wein destilliert. Die deutsche Ausfuhr betrug nur 170000 hl (1887/88: 420000 hl) (100 %), wovon die Hälfte nach Spanien geht. Die Einfuhr von 30000 DCtr. besteht fast nur aus Rum, Cognak und Arrak.

Frankreich erzeugte 1890/91 in etwa 2900 gewerblichen Brennereien, von denen nur 50 gröfsere sind:

852000 hl (100 %)	aus	Melasse
743000 „	aus	Zuckerrüben
452000 „	„	mehligen Stoffen
39000 „	„	Traubenwein
14000 „	„	Trebern, Obstwein etc.;

dazu kommen noch von etwa 240000 „Eigenbrennern“ (bouilleurs de cru) 45000 hl aus den verschiedensten, namentlich zuckerhaltigen Rohstoffen. Sa. 2145000 hl (100 %).

Die aufserordentlich grofse Verschiedenheit der deutschen und französischen Spiritusindustrie ist im Wesentlichen Folge der verschiedenen Besteuerung.

Rufsland erzeugte 1890/91 3852000 hl, je zur Hälfte aus Kartoffeln und aus Getreide; Österreich-Ungarn 1889/90 1943000 hl, vorzugs-

weise aus Mais und Rübenmelasse; **England** 1890 885000 hl; **Dänemark** 340000 hl; **Schweden** 1888/89 146000 hl; **Italien** 1889 178000 hl. Eine sehr bedeutende Spirituseinfuhr hat Spanien für seine schweren Exportweine; im übrigen wird der Überschufs der europäischen Produktion von Afrika aufgenommen.

Besteuerung. In allen Kulturstaaten wird der Spiritus hoch besteuert, um die Einnahmen des Staates zu vermehren und um den Branntweingenufs einzuschränken. Deshalb wird vorzugsweise der **Trink**branntwein besteuert. Die Art der Besteuerung ist von wesentlichem Einflufs auf die Entwickelung der ganzen Industrie, auf die Wahl des Rohstoffs und die Führung des Betriebes und zwingt leider auch nicht selten zu unrationellen Verfahren.

Deutschland erhob bis 1887 nur eine geringe Steuer, und zwar eine Maischraumsteuer, indem man den Raum der Gärbottiche (früher waren die Maischbottiche gleichzeitig auch Gärbottiche), und zwar 1 hl mit 1,31 Mk. für jede Einmaischung besteuerte. Dadurch wurde 1 hl Spiritus mit etwa 16 Mk. Steuer belastet, und der Preis für 1 hl 100prozentigen Spiritus betrug z. B. in Breslau 1881 56 Mk., 1885 40,5 Mk. Infolge dieser Raumsteuer hat sich in Deutschland das „Dickmaischen“ ausgebildet, d. h. die Herstellung möglichst konzentrierter Maischen von 22—25 Saccharometergraden. Die Steuer war eine sehr niedrige, wie der Vergleich mit den anderen Staaten ergiebt (Miquel, Reichstag 1887):

Deutschland vor 1887 . .	16	Mk. für 1 hl 100proz. Spiritus
Österreich-Ungarn vor 1888	10—18	„ „ „ „ „
Schweden	86	„ „ „ „ „
Belgien	89	„ „ „ „ „
Frankreich	125	„ (1892: 192 Mk.)
Italien	129	„ für 1 hl 100proz. Spiritus
Rufsland	131	„ „ „ „ „
Vereinigte Staaten . . .	159	„ „ „ „ „
England	360	„ „ „ „ „

Seit dem 1. Okt. 1887 hat Deutschland, Süddeutschland eingeschlossen, ein neues Spiritus-Steuergesetz, dessen wesentliche Bestimmungen folgende sind: 1. Die Maischraumsteuer wird wie früher in den landwirtschaftlichen Brennereien (S. 458) und in den Melassebrennereien erhoben; die kleinen Brennereien zahlen weniger, die grofsen mehr als den Normalsatz; 2. die gewerblichen Brennereien und diejenigen landwirtschaftlichen, welche das ganze Jahr arbeiten, zahlen statt der Maischraumsteuer einen Zuschlag zur Verbrauchsabgabe und zwar für das Liter 100proz. Spiritus 20 Pfg., bezw. ermäfsigte Sätze, was etwa jener Maischraumsteuer entspricht; 3. die Brennereien, welche Beeren, Wein, Weintrester, Obst, Brauereiabfälle u. dgl. verarbeiten, zahlen eine Materialsteuer, welche in der Regel durch „Abfindung“ festgesetzt wird.

4. Aufserdem wird für 1 hl abs. Alkohol noch eine **Verbrauchsabgabe** von 50 bezw. 70 Mk. erhoben, und zwar der erstere Satz für die, $4^1/_2$ l auf den Kopf der Bevölkerung nicht übersteigende Produktion, für das Mehr der höhere Satz; jede Brennerei bekommt alle 3 Jahre nach Mafsgabe ihrer Pro-

duktion das nur mit 50 Mk. zu versteuernde „Kontingent" zugewiesen. Dieses Kontingent mit dem Steuersatze von 50 Mk. ist von der Konkurrenz ausgeschlossen; und darin liegt eine beabsichtigte Begünstigung der kleinen landwirtschaftlichen Brennereien, welche, soweit ihr Kontingent reicht, von den grofsen gewerblichen Brennereien nicht unterdrückt werden können. Der Preis des „50er" Spiritus, d. h. des noch mit 50 Mk. zu versteuernden, betrug Ende 1892 in Berlin 55 Mk., der Preis des „70er" 35 Mk., also der Preis des voll versteuerten 105 Mk. für 1 hl von 100%. Die frühere Einnahme des Staates aus dem Spiritus von etwa 50 Mill. Mk. ist 1887/8 auf 133 Mill. Mk., 1890/91 120 Mill. Mk. gestiegen. Der Verbrauch an Trinkbranntwein hat infolge der höheren Besteuerung merklich abgenommen.

Von jeder Steuer frei ist der ausgeführte und der für gewerbliche Zwecke bestimmte Spiritus. Um letzteren von Trinkbranntwein zu unterscheiden, wird er denaturiert, d. h. mit Stoffen versetzt, welche ihn zum Genufs ungeeignet machen, und deren Abscheidung schwierig ist. Für Deutschland besteht das Denaturierungsmittel für den in den allgemeinen Verkehr frei eintretenden Spiritus aus 2 Vol. rohem acetonreichem Methylalkohol und ½ Vol. Pyridinbasen, beide von bestimmter Beschaffenheit, auf 100 Vol. Spiritus. Einige Industrieen können statt dessen bestimmte andere Denaturierungsmittel wählen, z. B. die Lackindustrie ½% Terpentinöl, die Kollodiumindustrie 10% Äther etc. Eine Reinigung des denaturierten Spiritus zum Zweck des Trinkens wird als Steuerdefraude bestraft. Die Abscheidung der Pyridinbasen ist durch Destillation über Säuren leicht möglich, diejenige des Acetons sehr schwierig; die Pyridinbasen hätten also wohl entbehrt werden können. Petroleum, Terpentinöl, Äther, Naphtalin u. a. können durch Verdünnen mit Wasser und Destillation leichter abgeschieden werden.

Österreich-Ungarn hatte vor 1888 ebenfalls eine sehr niedrige Spiritussteuer, in den gewerblichen Brennereien eine Fabrikatsteuer von 11 fl. für 1 hl, in den landwirtschaftlichen Maischraumsteuer, doch war es hier den Brennern möglich, durch ausserordentliche Verkürzung der Gärzeit auf 6—8 Stunden (!), natürlich unter Verschleuderung von Rohstoff, die Steuer bis auf 5 fl. zu vermindern. 1888 ist eine reine Konsumsteuer eingeführt, nach deutschem Vorbild in zwei verschiedenen Sätzen von 35 und 45 fl.; den niedrigen Satz für das „Kontingent", welches für die Doppelmonarchie auf 1 878 000 hl festgesetzt wurde; für das Mehr an Produktion den höheren Satz. Die ganz kleinen Brenner, welche nur Haustrunk brennen, sind steuerfrei. Ausgeführter Spiritus bleibt nicht blofs steuerfrei, sondern erhält noch eine „offene" Prämie von 5 fl., jedoch zahlt der Staat nicht mehr als 1 Mill. fl. Exportprämie im ganzen. Heute ist das unwirtschaftliche Schnellgärverfahren in Österreich-Ungarn wieder verlassen. Auch arbeitet man dort mit dünneren Maischen als in Deutschland.

Die höchste Spiritussteuer wird in England gezahlt, wo der Verkehr mit Spiritus unter sehr strenger Kontrolle steht; überhaupt ist in allen Ländern die Beaufsichtigung der Fabrikation und des Handels mit Spiritus überaus lästig. Doch ist diese Belästigung kaum zu vermeiden, weil der hohe Betrag der Steuer, der den Herstellungswert (in England) um das Zehnfache übersteigt, leicht zu Steuerdefraudationen verführt. Es wird in der That in manchen

Ländern erheblich mehr Spiritus hergestellt, als zur Kenntnis der Steuerbehörden kommt.

Alkoholometrie. Der Spiritus wird in Deutschland im Grofshandel verkauft und versteuert nach Litern absoluten Alkohols, gemessen bei $15^5/_9$ ° C. = $12^4/_9$ ° R. = 60° F. Die Verkaufseinheit ist das Hektoliter von 100 %, gleich 10000 Literprozent; der stets wasserhaltige Spiritus wird nur nach dem Gehalt an Alkohol bezahlt, so dafs 100 l 85 proz. Spiritus gleichwertig sind mit 94,44 l 90 proz. = 8500 Literprozent.

Der Prozentgehalt einer wässerigen Alkoholmischung wurde früher in Volumprozenten nach Tralles ausgedrückt; der Alkoholmesser von Tralles, verbessert von Brix,*) giebt die cc. absoluten Alkohol an, welche in 100 cc Flüssigkeit bei $15^5/_9$ ° C. enthalten sind. Beim Mischen von Alkohol und Wasser findet Volumverringerung, infolge chemischer Verbindung statt, und zwar geben 50 Vol. Alkohol und 53,7 Vol. Wasser bei $15^5/_9$° nicht 103,7 Vol., sondern nur 100 Vol. einer Spiritusmischung von 50° Tralles. — Jetzt bedienen sich die deutschen Behörden nur des Gewichtsalkoholmessers, nach Richter, neu berechnet von der Normal-Aichungskommission, welcher in 100 Grammen Spiritusmischung die Gramme abs. Alkohols bei der Normaltemperatur von 15° C. angiebt.

Bei höherer Temperatur, als der normalen, sinkt der Alkoholmesser tiefer ein, bei niederer weniger tief; deshalb ist mit dem Alkoholmesser stets ein Thermometer (mit dem Gewichtsalkoholmesser ein Celsius-Thermometer) verbunden, so dafs mit diesem und mit Hilfe von Tabellen der wahre Alkoholgehalt für die Normaltemperatur berechnet werden kann. Ein Spiritus z. B. von 90 Gew. % bei 5° gemessen, hat eine wahre Stärke von 93 Gew. % bei 15° C.

Beim Verkauf wird der Spiritus gewogen; das Messen ist ungenau, weil das Volum mit der Temperatur veränderlich ist. Um nun z. B. von 8500 kg Spiritus, dessen wahre Stärke in Gewichtsprozenten bei 15° 90 % beträgt, die Verkaufseinheit, also die Hektoliter abs. Alkohols von $15^5/_9$° C., zu finden, hat die Normal-Aichungskommisson ebenfalls Tabellen berechnet,**) z. B.

8500 kg Spiritus

von 90	Gew. % (15°)	enthalten	9658,1	Liter	abs. Alkohol	von $15^5/_9$° C.
„ 90,2	„ „	„	9679,4	„	„	„
„ 90,4	„ „	„	9700,6	„	„	„
„ 90,6	„ „	„	9721,9	„	„	„
„ 90,8	„ „	„	9743,2	„	„	„
„ 91,0	„ „	„	9765,4	„	„	„

Verhältnis der Volumprozente nach Brix (Tralles), bei $15^5/_9$° C., und der Gewichtsprozente des neuen Alkoholmessers, bei 15° C.:

*) Brix bezog die spez. Gew. der Alkoholmischungen von $15^5/_9$ ° C. auf Wasser von $15^5/_9$ ° als Einheit; Tralles auf Wasser von 4° als Einheit.

**) Verlag von J. Springer, Berlin.

Volumprozente	Gewichtsprozente	Diff.	Volumprozente	Gewichtsprozente	Diff.	Volumprozente	Gewichtsprozente	Diff.
0	0,04	0,81	34	28,29	0,87	68	60,48	1,05
1	0,85	0,81	35	29,16	0,87	69	61,53	1,06
2	1,66	0,81	36	30,03	0,87	70	62,59	1,07
3	2,47	0,80	37	30,90	0,87	71	63,66	1,08
4	3,27	0,81	38	31,78	0,88	72	64,74	1,09
5	4,08	0,80	39	32,66	0,88	73	65,83	1,09
6	4,88	0,81	40	33,54	0,89	74	66,92	1,10
7	5,69	0,81	41	34,43	0,90	75	68,02	1,11
8	6,50	0,81	42	35,33	0,90	76	69,13	1,13
9	7,31	0,81	43	36,23	0,90	77	70,26	1,13
10	8,12	0,82	44	37,13	0,91	78	71,39	1,14
11	8,94	0,81	45	38,04	0,90	79	72,53	1,15
12	9,75	0,82	46	38,94	0,92	80	73,68	1,16
13	10,57	0,82	47	39,86	0,92	81	74,84	1,16
14	11,39	0,83	48	40,78	0,93	82	76,00	1,18
15	12,22	0,83	49	41,71	0,93	83	77,18	1,19
16	13,05	0,83	50	42,64	0,94	84	78,37	1,21
17	13,88	0,84	51	43,58	0,95	85	79,58	1,22
18	14,72	0,83	52	44,53	0,95	86	80,80	1,23
19	15,55	0,84	53	45,48	0,96	87	82,03	1,25
20	16,39	0,84	54	46,44	0,96	88	83,28	1,26
21	17,23	0,85	55	47,40	0,97	89	84,54	1,28
22	18,08	0,84	56	48,37	0,98	90	85,92	1,30
23	18,92	0,84	57	49,35	0,98	91	87,12	1,32
24	19,76	0,84	58	50,33	0,99	92	88,44	1,35
25	20,60	0,84	59	51,32	0,99	93	89,79	1,37
26	21,44	0,84	60	52,31	1,00	94	91,16	1,40
27	22,28	0,85	61	53,31	1,01	95	92,56	1,43
28	23,13	0,86	62	54,32	1,01	96	93,99	1,46
29	23,99	0,86	63	55,33	1,02	97	95,45	1,50
30	24,85	0,86	64	56,35	1,02	98	96,95	1,56
31	25,71	0,86	65	57,37	1,03	99	98,51	1,62
32	26,57	0,86	66	58,40	1,04	100	100,13	
33	27,43	0,86	67	59,44	1,04			

Tabelle von Hehner (Auszug)

Normaltemperatur $15^5/_9{}^0$ C. (Wasser von $15^5/_9{}^0$ C. = 1).

Spez. Gew.	Gewichtsprozente	Volumprozente	Spez. Gew.	Gewichtsprozente	Volumprozente	Spez. Gew.	Gewichtsprozente	Volumprozente
1,0000	0,00	0,00	0,985	9,36	11,61	0,970	21,31	26,04
0,999	0,53	0,66	0,984	10,08	12,49	0,969	22,08	26,95
0,998	1,06	1,34	0,983	10,85	13,43	0,968	22,85	27,86
0,997	1,69	2,12	0,982	11,62	14,37	0,967	23,62	28,77
0,996	2,28	2,86	0,981	12,38	15,30	0,966	24,38	29,67
0,995	2,83	3,55	0,980	13,15	16,24	0,965	25,14	30,57
0,994	3,41	4,27	0,979	13,92	17,17	0,964	25,86	31,40
0,993	4,00	5,00	0,978	14,82	18,25	0,963	26,53	32,19
0,992	4,62	5,78	0,977	15,67	19,28	0,962	27,21	32,98
0,991	5,25	6,55	0,976	16,46	20,24	. . .		
0,990	5,87	7,32	0,975	17,25	21,19			
0,989	6,57	8,18	0,974	18,08	22,18	0,841	82,92	87,85
0,988	7,27	9,04	0,973	18,85	23,10	0,840	83,31	88,16
0,987	7,93	9,86	0,972	19,67	24,08	0,839	83,69	88,46
0,986	8,64	10,73	0,971	20,50	25,07	0,838	84,08	88,76

Spez. Gew.	Gewichts-prozente	Volum-prozente	Spez. Gew.	Gewichts-prozente	Volum-prozente	Spez. Gew.	Gewichts-prozente	Volum-prozente
0,837	84,48	89,08	0,822	90,29	93,49	0,807	95,68	97,27
0,836	84,88	89,39	0,821	90,64	93,75	0,806	96,03	97,51
0,835	85,27	89,70	0,820	91,00	94,00	0,805	96,37	97,73
0,834	85,65	89,99	0,819	91,36	94,26	0,804	96,70	97,94
0,833	86,04	90,29	0,818	91,71	94,51	0,803	97,03	98,16
0,832	86,42	90,58	0,817	92,07	94,76	0,802	97,37	98,37
0,831	86,81	90,88	0,816	92,44	95,03	0,801	97,70	98,59
0,830	87,19	91,17	0,815	92,81	95,29	0,800	98,03	98,80
0,829	87,58	91,46	0,814	93,18	95,55	0,799	98,34	98,98
0,828	87,96	91,75	0,813	93,55	95,82	0,798	98,66	99,16
0,827	88,36	92,05	0,812	93,92	96,08	0,797	98,97	99,35
0,826	88,76	92,36	0,811	94,28	96,32	0,796	99,29	99,55
0,825	89,16	92,66	0,810	94,62	96,55	0,795	99,61	99,75
0,824	89,54	92,94	0,809	94,97	96,78	0,794	99,94	99,96
0,823	89,92	93,23	0,808	95,32	97,02	0,7938	100,00	100,00

In Österreich-Ungarn sind die Alkoholmesser nach Volumprozenten für die Temperatur von 15° C geaicht; in England wird der Gehalt auf einen „proof spirit“ von 0,923 spez. Gew. bei 51° F bezogen, = 57,21 Vol.% bei $15^5/_9$°, und in Graden under proof und over proof ausgedrückt.

Kartoffel- und Getreidebrennerei.

Die Spiritus- und Branntweinbrennereien haben je nach Rohstoff und Erzeugnis ein ganz verschiedenes Aussehen. Diejenigen, welche bereits vergorene Flüssigkeiten verarbeiten, wie Wein, brauchen nur den Rohstoff zu destillieren; solche, welche zuckerhaltige Rohstoffe verwenden, lassen diese gären und destillieren die vergorene Maische; für stärkemehlhaltige Rohstoffe mufs zunächst eine Verzuckerung der Stärke voraufgehen.

Unter den Kartoffel- und Getreidebrennereien kann man unterscheiden: 1. solche, welche unmittelbar Trinkbranntwein erzeugen, einen 25—50prozentigen Spiritus, welcher namentlich aus Roggen hergestellt wird und angenehm schmeckende Fuselöle dieses Roggens oder noch andere, künstliche zugesetzte (Kümmel etc.), enthält; 2. solche, welche einen hochprozentigen nicht unmittelbar geniefsbaren Rohspiritus von 80—95 % herstellen, wie die deutschen Kartoffel- und die ungarischen Maisbrennereien (sowie auch die Melassebrennereien). Der unangenehm schmeckende Fuselöle enthaltende Kartoffel- und Mais-Rohspiritus wird dann raffiniert zu „Feinsprit“, in Deutschland meistens in besonderen Fabriken, den „Spritfabriken“. Aufserdem giebt es 3. noch die „Hefebrennereien“, welche als Haupterzeugnis Hefe herstellen, und aus der stets verwendeten Getreidemaische gleichzeitig einen Trinkbranntwein als Nebenprodukt. Soweit diese Brennereien landwirtschaftliche sind (S. 458), arbeiten sie in der Regel nur im Winter.

Der Betrieb einer Kartoffel- oder Getreidebrennerei zerfällt in drei bezw. vier Abschnitte:

a) Maischen, d. i. Verzuckern der Stärke mit Malz, seltener mit Säuren; dazu Bereitung von Malz;
b) Gärung nebst Hefezüchtung;
c) Destillation; darauf folgt (nicht immer) das
d) Raffinieren, event. in einer Spritfabrik.

Bei der Spiritusgewinnung wird, im Gegensatz zur Bierbrauerei, stets eine möglichst vollständige Umsetzung der Kohlenhydrate in Alkohol erstrebt, soweit nicht Steuergesetze diesen rationellen Betrieb stören.

Maischen. Beim Maischen wird das Stärkemehl des Rohstoffs durch die Diastase des Malzes zu $^3/_4$—$^4/_5$ in Maltose, der Rest in Dextrine verwandelt, s. S. 443; der Rest der Dextrine geht erst während der Gärung, nachdem die Maltose zum Teil vergoren ist, durch die „nachwirkende Kraft der Diastase“ in Maltose über. Die Stärke mufs vor der Verzuckerung verkleistert werden; die Verzuckerung geschieht bei 60—65° C., bei höherer Temperatur wird die Diastase geschwächt; eine etwas niedere ist für die Verzuckerung günstiger, giebt aber zur Entwickelung von Buttersäureferment Veranlassung, welches die Gärung erschwert.

Das Malz für die Verzuckerung der Spiritusmaischen ist in der Regel „Grünmalz“, und zwar Gerstenmalz von leichten Gersten, welches die gröfste Menge Diastase enthält; 100 Teile Gerste geben etwa 140 Teile Grünmalz oder 80 Darrmalz, gleiche Gewichte Grün- und Darrmalz besitzen aber ungefähr das gleiche Verzuckerungsvermögen. Aufser zur Verzuckerung bedarf der Brenner noch Malz zur Hefezüchtung, wozu Darrmalz besser als Grünmalz geeignet ist. Man rechnet für 100 Teile Kartoffeln 5—5$^1/_2$ Teile Grünmalz, wovon die Hälfte zur Verzuckerung, die andere Hälfte zur Hefezüchtung dient; für 100 Teile Mais sind 9—10 Teile Grünmalz zur Verzuckerung erforderlich. In jeder Brennerei, welche mehlige Rohstoffe verarbeitet, befindet sich eine kleine Mälzerei, wo in laufendem Betriebe für jede Einmaischung frisches Grünmalz hergestellt wird; nur bei hoher Sommertemperatur mufs diese Mälzerei (in den gewerblichen Brennereien) zuweilen eingestellt und zum Darrmalz gegriffen werden.

Über die Verzuckerung der Rohstoffe durch Säuren s. S. 470.

Kartoffeln und Mais werden nach dem Waschen zunächst durch Dämpfen aufgeschlossen, zerkleinert und verkleistert. Früher wurden die Kartoffeln in offenen Holzfässern mit Wasser und eingeleitetem Dampf gar gekocht und dann zwischen Walzen zerquetscht; Mais wurde nur geschroten. Seit Anfang der 70er Jahre wandte Hollefreund zuerst Druckkessel zum Dämpfen an, welche bald darauf durch die jetzt überall eingeführten verbesserten Dämpfer von Henze verdrängt wurden.

Während bei den alten Verfahren oft bis 5 % der Stärke unaufgeschlossen blieben, geht in den Henzeschen Dämpfern selten mehr als 2 % Stärke verloren.

Der „Hollefreund“ ist ein liegender Druckkessel von 2—3 m Länge, in welchem man die Kartoffeln durch eingeleiteten Dampf auf 1½—2 Atm. Überdruck (135°) erhitzt; dann wird eine horizontale, mit Messern besetzte Welle in Drehung versetzt, welche die Kartoffeln in Brei verwandelt. Nun läfst man den Dampf ab, wodurch die Temperatur auf 100° sinkt, und setzt den Kessel mit einer kräftigen Saugpumpe und einem Kondensator in Verbindung, so dafs lebhaftes Sieden und binnen 15 Min. eine weitere Abkühlung auf 65°, die Maischtemperatur, stattfindet. Jetzt wird das gequetschte Malz, mit Wasser zu dünner Malzmilch angerührt, eingesaugt und die Maische, unter Rühren, ½ St. der Verzuckerung überlassen. Je feiner das Malz zerkleinert ist, um so weniger Malz genügt. Nach beendigter Verzuckerung wird die Maische auf die Gärtemperatur abgekühlt. Man hat dazu den Hollefreund mit einem hohlen Rührwerk versehen zur Aufnahme von Kühlwasser, so dafs diese Abkühlung im Hollefreund selbst vorgenommen werden kann.

Weit einfacher und vollkommener ist der „Henze“, welcher das Zerkleinern in sinnreicher Weise durch Ausblasen der gedämpften Rohstoffe durch enge scharfkantige Öffnungen besorgt. Fig. 159 zeigt einen Henze-Dämpfer mit Maischbottich neuester Konstruktion von Karl Paulmann in Hannover. Der Dämpfer A ist ein stehender Druckkessel von 1—10 cbm Inhalt, nach unten konisch verjüngt, auch ganz konisch nach Pauksch, zur Erleichterung des Ausblasens. Oben befindet sich das Mannloch zum Einfüllen der Kartoffeln, von B aus führen Rohre gespannten Dampf zu verschiedenen Punkten des Dämpfers, C ist das Ausblaserohr mit Auslafsventil D und dem, mehrere scharfkantige Schlitze enthaltenden, Zerkleinerungsrost bei E. Ferner sind angebracht: Druckmesser, Sicherheitsventil, Lufthahn und ein Hahn W zum Ablassen des ersten Kondenswassers, des „Fruchtwassers“. Nach dem Einfüllen der Kartoffeln und Anlassen des Dampfes sind Lufthahn und Kondenswasserhahn zunächst offen, letzterer bleibt um so länger geöffnet, je konzentrierter man die Maische haben will; wo „Dickmaischen“ nicht durchaus erwünscht sind, thut man gut, bald zu schliefsen, weil das Kondenswasser nicht unerhebliche Mengen Zucker und Dextrine mit fortführt. Wenn der Druck auf 3 Atm. gestiegen ist, wird durch Öffnen des Ventils D der Inhalt unter gleichem Druck abgeblasen. Durch dies Dämpfen und Abblasen wird die Kartoffel in die einzelnen losen Zellen zerlegt und die Zellenmembran durch Quellen so weit gelockert, dafs sie bei der nachherigen Einwirkung der Diastase leicht zerfällt; die Stärke ist zum gröfsten Teil bereits zu dünnem Kleister gelöst, welcher beim Abkühlen allmählich körnige Stärke absetzt, aber sofort mit Malz behandelt, sehr rasch und leicht verzuckert wird.

Der Henze, ursprünglich nur für Kartoffeln bestimmt, hat sich auch für Mais bewährt. Man bringt den Mais in ganzen Körnern in der Henze, und dämpft, ohne vorher zu kochen, 3 Stunden bei 3—3½ Atm. Überdruck, in Ungarn unter Zusatz von ⅓ seines Gewichts Wasser. Dabei mufs der dicht lagernde Mais bewegt werden, was am einfachsten durch tangentiales Eintreten-

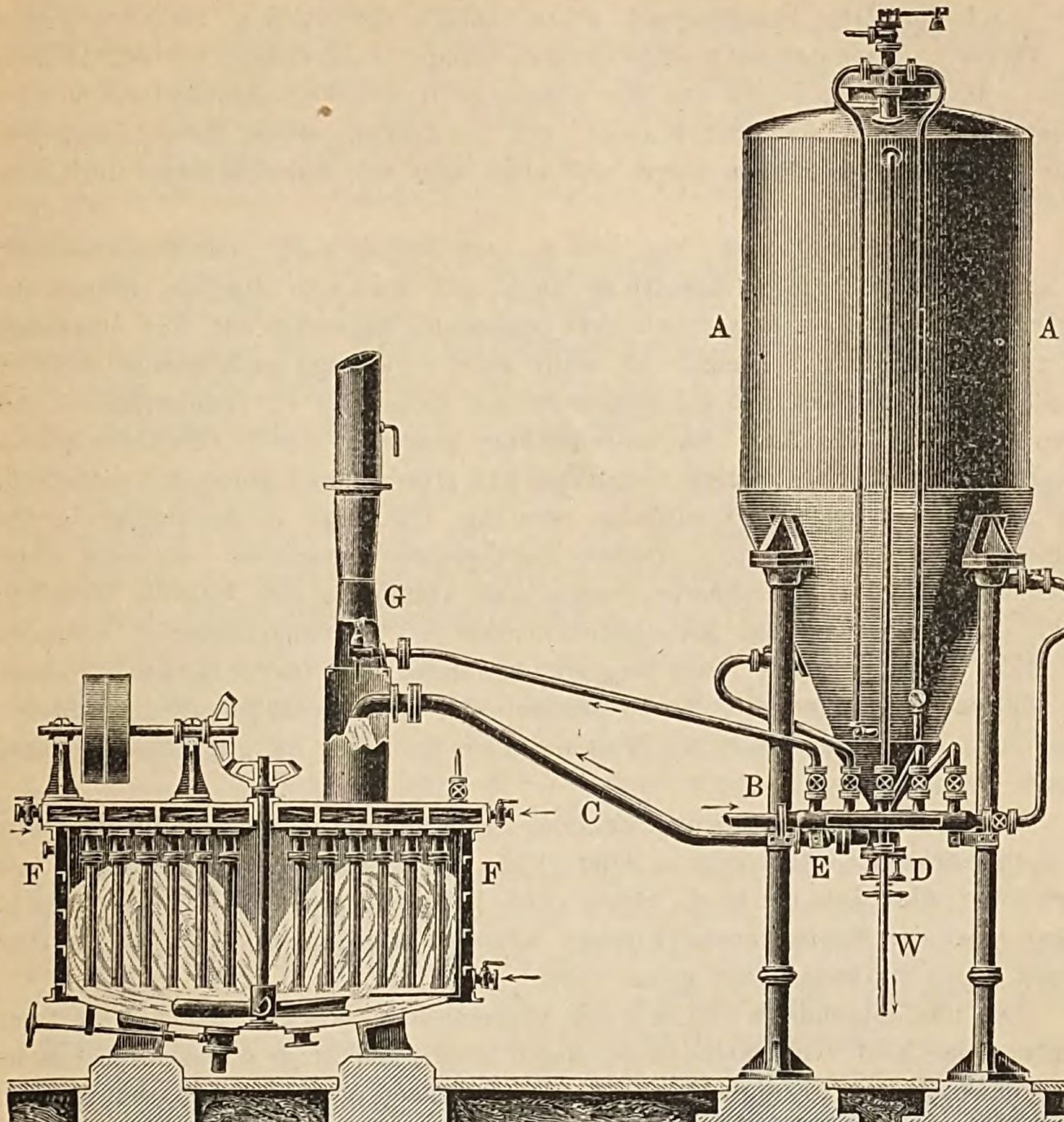


Fig. 159.

lassen des Dampfes an mehreren Stellen erreicht wird. Zum Ausblasen ist ein Druck von 4 Atm. und eine wirksamere Zerkleinerungsvorrichtung zweckmäſsig, wie sie z. B. der Barthel, Fig. 160 enthält. Der Barthel ist bei a an der Auslaſsöffnung des Henze befestigt, so daſs der Inhalt in der Richtung der Pfeile von a nach h fortgeschleudert wird. Bei d liegt ein Schlitzrost (unten vergröſserte Ansicht), welcher von i aus gereinigt werden kann. In b befinden sich spiralig angeordnete, von der Wan-

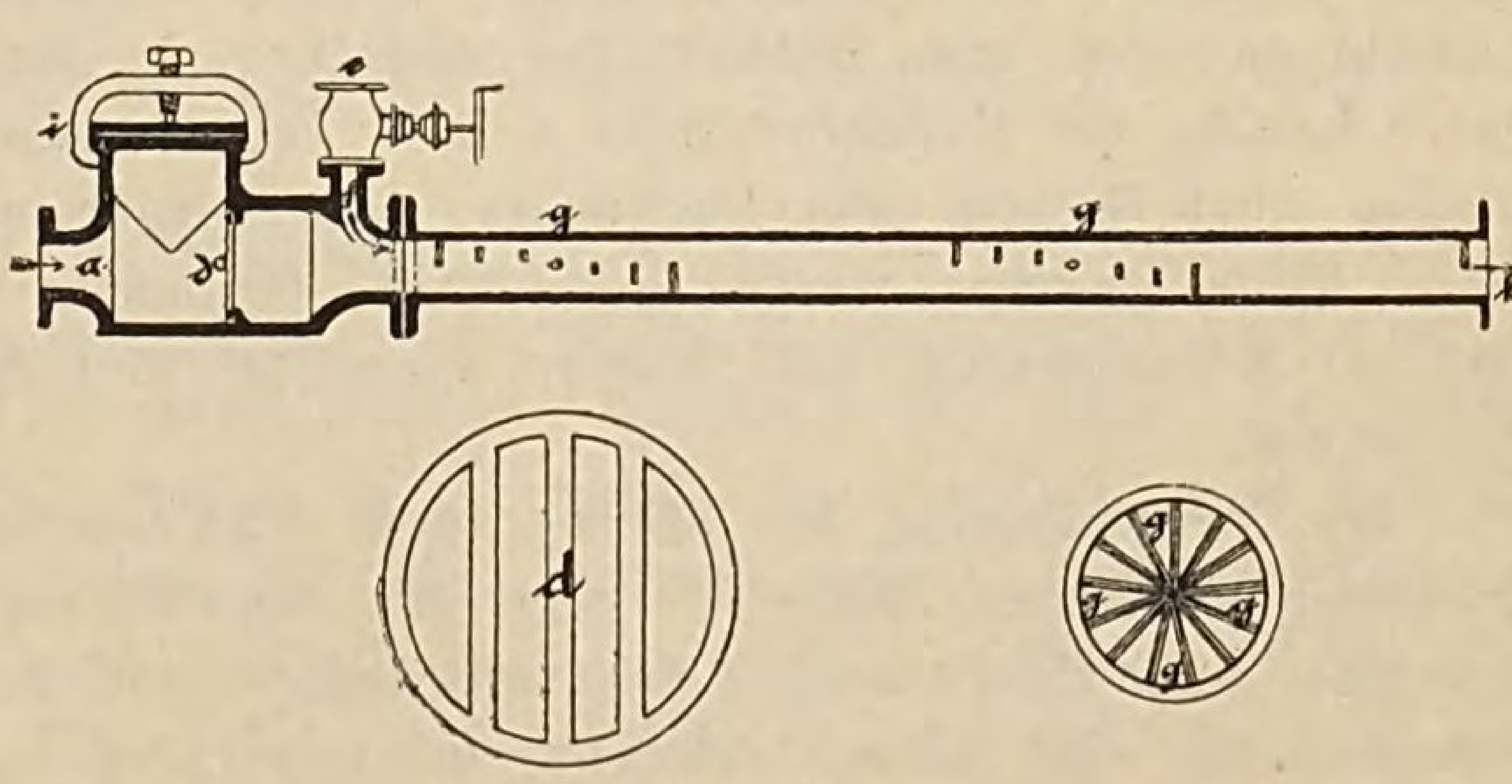


Fig. 160.

dung nach der Mitte hineinragende scharfkantige Eisenstäbe g, zwischen denen der Maisbrei, durch den bei e eingeblasenen Dampf beschleunigt, vorbeigetrieben wird. — Da bei einem Druck von über 3 Atm. im Henze die Kohlenhydrate sich zu zersetzen beginnen, so kocht Mandl, zur Vermeidung dieser Zersetzung, den Mais geschroten im offenen Henze und bläst dann mit komprimierter Luft von 4—5 Atm. aus.

Der Maischbottich, Fig. 159 F, gewöhnlich noch „Vormaischbottich" genannt, weil früher die Gärbottiche auch zum Maischen dienten, nimmt zunächst die mit Wasser angerührte fein gemahlene Malzmilch auf, und empfängt sodann den Inhalt des Henze. Er stellt eine geräumige gufseiserne bedeckte Schale dar, mit Rührschaufeln, Dunstrohr mit Exhaustor G, Innenkühlung und zuweilen Mantelkühlung. Die Innenkühlung geschieht durch Kühltaschen von Kupfer, welche in die Maische eintauchen und strömendes Kühlwasser enthalten. Der Inhalt des Henze tritt zunächst, wie Fig. 159 zeigt, in das Dunstrohr des Maischbottichs ein, wo der darüber angebrachte Exhaustor, ein nach oben blasender Dampfstrahl, lebhaftes Sieden und Abkühlung der Maische bewirkt; damit die Temperatur im Maischbottich nicht 65° C. überschreitet, wodurch das Malz verbrüht würde, wird langsam abgeblasen oder im Notfalle das Wasser der Kühltaschen angestellt. Früher enthielt der Maischbottich noch einen Mahlgang zur Nachzerkleinerung der Maische, doch ist dieser bei gut konstruiertem Henze überflüssig.

Während der Verzuckerung, welche ½ bis 1 St. dauert, bleibt das sehr wirksame Schaufel-Rührwerk in Thätigkeit, die Kühlvorrichtung dagegen ist abgestellt; die Maische wird dünner und bekommt einen süfsen Geschmack. Genauer ist der Verzuckerungsvorgang mittels Jodlösung zu verfolgen, welche zuletzt keine Färbung mehr geben darf.

Die nun folgende Kühlung der verzuckerten Maische auf die Gärtemperatur von 12—17° geschieht in der Regel im Maischbottich selbst durch Innen- und Aufsenkühlung. Einige ältere Brennereien haben noch das ganz verwerfliche Kühlschiff, wie die Brauereien; andere wenden Gegenstrom- oder Berieselungskühler (S. 449) oder Eisschwimmer an. Zur Vermeidung von Saltpilzbildung und Säuerung ist rache Kühlung im Maischbottich am geeignetsten, gleichzeitiges Rühren bewirkt die Lüftung der Maische. Bei 30° wird gewöhnlich hier schon die Hefe (s. u.) zugesetzt.

Roggen, Weizen etc. lassen sich weniger gut im Henze aufschliefsen; Kornbrennereien und Hefefabriken maischen in der Regel ohne Dämpfer. Die Rohstoffe, für Hefefabrikation z. B. 1 Teil Gerstenmalz und ½ bis 1 Teil Roggen, auch Weizen oder Buchweizen; für Kornbranntwein z. B. 1 Teil Malz und 5 Teile Roggen, werden geschroten, Grünmalz wird zerquetscht; dann wird im Maischbottich mit Wasser angerührt und durch Dampf auf 60 bis 65° erhitzt.

Die Verzuckerung der Stärke durch Säuren hat, soweit die heutigen Erfahrungen reichen, keine Vorzüge vor dem Verzuckern durch Malz, eher Nachteile, denn sie ist auch keine vollständige und die nebenbei entstehenden Säuredextrine sind schwer oder gar nicht mehr zu verzuckern und gehen für die Spiritusgewinnung verloren. Sollten aber die Bedingungen einer vollstän-

digen Verzuckerung durch Säuren erreicht werden — s. Stärkezucker —, so steht ihrer allgemeineren Verwendung noch das kaum zu beseitigende Hindernis entgegen, dafs die Schlempe dadurch salzreich und zur Viehfütterung weniger geeignet oder ungeeignet wird. Nach der Verzuckerung, vor der Gärung, mufs die Säure mit Kalk oder Soda abgestumpft werden. Salzsäure verzuckert besser, als Schwefelsäure; neutralisiert man nachher mit Soda, so ist die Schlempe am besten zu verwerten.

Man verzuckert mit Säure da, wo gutes Malz schwer zu beschaffen ist, z. B. Reis und Mais in Italien. — In Norwegen und Nordschweden wird Spiritus aus Renntiermoos und Flechten (*Cladonia rangiferina* und *Cetraria islandica*) gewonnen, deren Kohlenhydrat, die zwischen Cellulose und Stärke stehenden „Amylcellulose“, durch Kochen mit Salzsäure verzuckert wird.

Gärung. Die zur Gärung fertige, verzuckerte Maische hat in Deutschland einen Gehalt von 20—25 % Zucker und Dextrinen; in Belgien ist sie wegen der dortigen Steuergesetze noch stärker; die ungarischen Maisbrenner stellen Maischen von 14—16 % Zucker her; in Frankreich werden noch zuckerärmere Maischen (aus Zuckerrüben) vergoren. Die Gehaltsbestimmung geschieht wie bei Bierwürzen mit dem Saccharometer von Brix (Balling). Das Arbeiten mit „Dickmaischen“ ist geboten, wo Maischraumsteuer erhoben wird, erfordert auch weniger Kosten, Zeit und Arbeit zur Herstellung einer gleichen Menge Spiritus, als dünne Maischen. Aufserdem scheinen mäfsig dicke Maischen glatter zu vergären als dünne, doch ist bei sehr starker Konzentration der Verlust durch Alkoholverdunstung bei der hohen Endtemperatur der Gärung von 30—35° C. ein sehr erheblicher. Maischen mit 25—30 % Zuckergehalt vergären nur mit sehr viel Hefe noch vollständig.

Die Gärgefäfse sind offene Bottiche von Eichenholz, in Deutschland von 3000 bis 5000 l für Dickmaischen; für Dünnmaischen, wie in Ungarn, und für Melasse bis 20000 l Inhalt; je gröfser um so stärker wird die Erwärmung; etwa $^1/_{10}$ des Bottichs bleibt leer als „Steigraum“; Roggen und Kartoffeln erfordern mehr Steigraum als Mais, am wenigsten Melasse. Die Gärbottiche, welche zweckmäfsig innen lackiert oder öfter mit Kalkmilch angestrichen werden, stehen auf Unterlagen im Gärraum, welcher hell, hoch, luftig, gleichmäfsig kühl und namentlich durchaus sauber sein mufs (s. Bier).

Die zur Gärung erforderliche Hefe wird in den Brennereien als Kunsthefe jedesmal besonders gezüchtet, da bei der hohen Gärtemperatur die Hefe die Gärkraft verliert und entartet. So lange die Spiritusbrennerei noch Kleinindustrie war, bezog sie die Hefe von den Bierbrauereien; seit den dreifsiger Jahren dieses Jahrhunderts stellt sie sich dieselbe durch einen Nebenprozefs selbst her. Zu einem kräftigen Hefewachstum sind andere Bedingungen erforderlich als bei der Vergärung der Maische vorhanden sind, namentlich sind nötig mehr stickstoffhaltige

und mineralische Nährstoffe, Luft und eine Temperatur nicht über 30° C.; fast immer wird die „Hefemaische" gesäuert. Seit kurzem wird von der Berliner Versuchsanstalt Reinzuchthefe für die Spiritusbrenner geliefert (1 kg 5 Mk.), welche reinere Gärung bewirkt, Säuren und Fuselöle vermindert und den einzig sicheren Schutz gegen unliebsame Betriebsstörungen giebt. Auch Zusatz von kleinen Mengen der antiseptischen Flufssäure kann oft den Ertrag an Alkohol rehöhen, durch Unterdrückung säurebildender Bakterien.

Die beste Hefenmaische ist die aus reinem Darrmalz, man verwendet aber auch viel Grünmalz, in der Regel von Gerste, seltener von Hafer, Mais (und Weizen), und setzt ½ bis 1 Teil Roggenschrot (Weizen, Buchweizen), hier und da auch Kartoffelmaische oder Schlempe hinzu. Man unterscheidet demnach Grünmalz-, Darrmalz-, Malzgetreideschrot-, Schlempehefe u. a. Die Rohstoffe werden gewaschen, zerkleinert, bei 65—70° dick gemaischt und verzuckert — die höhere Temperatur tötet sicher Buttersäurefermente —; die Maische wird auf 50° abgekühlt, durch eingesetzte Kaltwasserkühler, und nun ½ Tag bei dieser Temperatur (mit Wärmeschutzmasse umgeben) hingestellt, bis Milchsäurebildung eintritt. Diese jetzt meist übliche, empirisch gefundene, „freiwillige" Säuerung hat den Zweck, die schädlichen Buttersäure- und andere Spaltpilze fern zu halten, für welche freie Säure Gift ist; dafür bekommt man Milchsäurepilze in die Maische, welche aber in kleiner Menge der Entwickelung der Hefe nicht hinderlich sind und von dieser später verdrängt werden. Der Grad der Säuerung soll etwa 1 % Milchsäure betragen (wird durch Titrieren bestimmt), doch ist der Grad der Säuerung weniger wichtig, als die Art der Säure; bei 50° entstehen fast nur die Langstäbchen der Milchsäurebakterien, während schon bei 45° massenhaft Buttersäurebakterien in kurzen plumpen Stäbchen auftreten, deren Erzeugnis (Buttersäure) schon in Spuren (0,1 %) die Gärung hemmt. Die Säuerung und die ganze Hefenzüchtung wird in der im Winter geheizten „Hefenkammer" vorgenommen, deren Luft mit Milchsäureferment geschwängert ist; im Beginn der Kampagne kann die Säuerung durch etwas saure Milch eingeleitet und später durch Zusatz von gesäuertem Gut befördert werden. Mineralsäuren haben sich zur Hefezüchtung bisher weniger bewährt. Vielleicht werden in Zukunft die reinen, nach Hansen gezüchteten Hefen diese Säuerung des Hefengutes überflüssig machen.

Nach Beendigung der Säuerung wird auf 15 bis 25° C. abgekühlt und Mutterhefe ausgesät, bei Beginn der Kampagne gekaufte Prefshefe, besser Reinhefe, nachher ein Teil der selbsterzeugten Hefe, die man dem reifen Hefengut entnimmt. Nach 10—14 Std. hat sich die Hefe auf das 4- bis 5fache vermehrt und die Temperatur ist auf 25° bis höchstens 30° gestiegen. In einem bestimmten Zeitpunkt, wenn erst ein Teil des Zuckers vergoren ist, ist die Hefe „reif", d. h. sie steht auf dem Höhepunkt der Gärkraft; man kann diesen Punkt mit dem Mikroskop erkennen. Wird das reife Hefengut nicht sogleich gebraucht, so kann es durch Abkühlung einige Zeit haltbar gemacht werden. — Bei gut geregeltem Betriebe ist ein Wechsel der Mutterhefe nur selten erforderlich.

Verlauf der Gärung. Der Zusatz des reifen Hefengutes zur Hauptmaische,

welche zum Unterschied von der gesäuerten Hefenmaische auch „süfse“ Maische genannt wird, das „Anstellen“, geschieht meist im Maischbottich, s. S. 470. Bei einer bestimmten „Anstelltemperatur“, gewöhnlich 15°—20° C., läfst man alsdann im Gärbottich die Gärung beginnen. Während der Gärung steigt die Temperatur, infolge des Zerfalls des Zuckers, erheblich, doch lange nicht so viel, wie nach den freiwerdenden Kalorien zu erwarten wäre, weil viel Wärme durch Strahlung und Leitung verloren geht. Die Temperatursteigerung und damit die Geschwindigkeit der Gärung nimmt zu mit der Konzentration der Maische, der Gröfse des Gärbottichs, mit der Anstelltemperatur, der Lufttemperatur und der Menge der Anstellhefe. Zunächst findet wesentlich Hefenvermehrung statt bei nur geringer Kohlensäureentwickelung und Temperaturerhöhung (Vorgärung); man legt Wert auf eine kräftige „Angärung“, d. h. auf eine bald sichtbare Thätigkeit der Hefe, als Beweis, dafs die Hefe gegenüber fremden Pilzen den Platz behauptet. Man erreicht dies durch hohe Anstelltemperatur oder durch „Vorstellen“, d. h. dadurch, dafs man die Hefe sich zunächst in einem kleineren Teil der noch warmen Hauptmaische rasch vermehren läfst. Doch hat zu starke Hefenvermehrung einen Verlust an Material für neugebildete Hefe zur Folge. Nach etwa 24 Std. beginnt die Hauptgärung unter sichtbarer, bald sehr stürmisch werdender Kohlensäureentwickelung, Abnehmen des spez. Gew. der Maische und Steigen der Temperatur auf 30° und darüber. Nach weiteren 12—18 Stunden wird die Gärung wieder schwächer; während der Nachgärung vollzieht sich zunächst die Umwandlung der noch nicht verzuckerten Dextrine zu Maltose durch die „nachwirkende Kraft“ der Diastase und dann Vergärung der neu gebildeten Maltose; es ist durchaus erforderlich, dafs die Diastase in der Maische bis jetzt erhalten bleibt, damit nicht, wie bei der gekochten Bierwürze, die Dextrine für den Spiritus verloren gehen.

Zu einem geregelten Gärverlauf ist, wenigstens bei Dickmaischen und hoher Anstelltemperatur, Kühlung der Gärbottiche durch eingehängte Röhrenkühler erforderlich; diese Bottichkühlung ist in Deutschland jetzt allgemein eingeführt, während der Hauptgärung. Am günstigsten ist ein Einhalten während der ganzen Gärdauer von 25 bis höchstens 30° C. Bei höherer Temperatur verdunstet viel Alkohol und entstehen viel Nebenprodukte.

Das Maximum der Gärdauer beträgt in Deutschland, steueramtlich festgesetzt, 72 Stunden; Abkürzung dieser Zeit hat Materialverlust zur Folge, so vor 1888 in Österreich-Ungarn, wo die Steuergesetze eine „Schnellgärung“ binnen 6—8 Stunden veranlafst hatten, welche durch enorm hohe Anstelltemperaturen (bis 35°) und kräftiges Vorstellen erreicht wurde. Die normale Form der Gärung ist die „wälzende“, am meisten gefürchtet die „Schaumgärung“, welche zu grofsen Verlusten durch Überschäumen führen kann und durch Bespritzen mit Ölen bekämpft wird.

Interessant ist, wie nicht blofs der steigende Alkoholgehalt, sondern auch die Kohlensäure verlangsamend auf die Gärthätigkeit der Hefe wirkt. Die Treber der Maische befördern das Entweichen der CO_2 und führen, von der Oberfläche nach unten sinkend, der Hefe Sauerstoff zu; treberfreie Maischen gären schlecht. Auch Zusatz von Wasser nach beendigter Hauptgärung, soweit es der Steigraum gestattet, begünstigt die Nachgärung.

Schema des Betriebes einer Kartoffelbrennerei.

Kartoffeln (100 kg)
(20 % Stärke); gedämpft im Henze, ausgeblasen
↓
Kartoffelmaische, mit Grünmalz (3 kg) im Vormaischbottich verzuckert bei 60—65°
↓
angestellt mit Stellhefe
Gärung
↓
Destillation

Spiritus 12 Liter (100 %) | Schlempe 150 l mit 9 kg Trockensubst.

Gerste (4 kg) gemalzt
↓
Grünmalz ($5^1/_2$ kg)
→ Grünmalz (3 kg) zur Kartoffelmaische
→ Grünmalz ($2^1/_2$ kg) event. gedarrt, gemaischt bei 65—70°
↓
gesäuert bei 50°
↓
abgekühlt auf 17—20° mit Mutterhefe zur Gärung
→ Stellhefe zur Hauptmaische (→ angestellt mit Stellhefe)
→ Mutterhefe ($^1/_{10}$—$^1/_6$) für die nächste Hefenzucht

Ausbeute. Von der Stärke der Rohstoffe bleiben etwa 2 % unaufgeschlossen, von den gelösten Kohlenhydraten im Mittel 7 % unvergoren. Fernere Verluste entstehen durch Bildung von Nebenprodukten bei der Gärung, namentlich Säuren, dann Glycerin, Bernsteinsäure, Fuselölen, Hefesubstanz; ein Theil Alkohol geht durch Verdunstung verloren, der sehr erheblich sein kann. 100 kg reine trockene Stärke sollten nach der Gleichung: $C_6H_{10}O_5 + H_2O = 2C_2H_5\text{-}OH + 2CO_2$, theoretisch 71,62 l Alkohol liefern; in Wirklichkeit gewinnt man aber in gut geleiteten Brennereien nur 52—55 l, was einem Verlust von 25 % entspricht. Die Verluste sind für gleiche Maischräume bei Dick- und Dünnmaischen etwa gleich, für gleiche Zuckermengen bei Dickmaischen kleiner.

Rübenbrennerei.

Den Rübenbrei unmittelbar vergären zu lassen, geht nicht an, weil die Masse zu hoch steigt und zu viele Nebenerzeugnisse liefert. Nach dem von Champonnois in Frankreich eingeführten, von Savalle verbesserten Verfahren werden die Rüben in dünne Schnitzel zerlegt und

diese in mehreren Diffuseuren mit heifser Schlempe systematisch ausgelaugt. Durch Anwendung der Schlempe, in welche vorwiegend der Zucker hineindiffundiert, während die Nichtzuckerstoffe der Schlempe zum Teil wieder in die Schnitzel wandern, bleiben die rückständigen Schnitzel reicher an Nährstoffen, auch wird erheblich an Wärme gespart; doch mufs die sich an Säure anreichernde Schlempe von Zeit zu Zeit aus dem Betrieb entfernt werden. Die Gärung der erhaltenen Maische wird durch Zusatz von schon in Gärung befindlicher eingeleitet. Zu einer reinen Gärung ist Besprengen der Rübenschnitzel mit etwas verdünnter Schwefelsäure erforderlich. Die Hefe bleibt gärkräftig. Die Maischen von etwa 10 % Zuckergehalt sind bei Maischraumbesteuerung (Deutschland, Belgien) zu dünn. Doch hat Gontard versucht, Rüben im Henze zu dämpfen und durch Siebe, welche einen grofsen Teil des Marks zurückhalten, auszublasen, dazu Maismaische zugesetzt, um den Zuckergehalt der Maische auf 20 % zu bringen.

Melassebrennerei.

Für die Spiritusindustrie wird vorzugsweise osmosierte Melasse verwendet, welche für die weitere Entzuckerung nicht geeignet ist. Sie ist ein etwas schwer vergärender Rohstoff, weil sie Bakterien, gärungshemmende Fettsäuren und zu wenig stickstoff- und phosphorsäurehaltige Hefenährstoffe enthält. Man erhitzt zunächst nach Zusatz von wenig Wasser, in Druckkesseln auf 1—2 Atm., um die Bakterien zu töten und mancherlei die Gärung beeinträchtigende Stoffe auszufällen, mischt dann mit dem 2—3fachen Gewicht Wasser mittels eines Körtingschen Gebläses, säuert mit Schwefelsäure oder Salzsäure eben an — es kommt später noch die freie Milchsäure der Hefenmaische hinzu — und kühlt auf die Gärtemperatur ab. Die Konzentration beträgt 13° Bé, 15—17 % Zucker entsprechend; stärkere Melassemaischen vergären schlecht. Sehr zweckmäfsig ist längeres Kochen der angesäuerten Melasse, um die Fettsäuren auszutreiben; dabei wird gleichzeitig der Rohrzucker invertiert, was aber auch leicht durch die invertinhaltige Hefe besorgt wird.

Als Hefe dient eine gut genährte Darrmalzhefe, welche in der Brennerei nach S. 472 in gesäuerter Hefenmaische gezüchtet wird; auf 100 kg Melasse sind 6 kg Darrmalz bezw. Getreideschrot erforderlich. In Böhmen verwendet man billigere Dextrosehefe, deren Maische man durch Kochen von Mehl mit Salzsäure herstellt. Die Anstelltemperatur beträgt 20—23° C.; gewöhnlich bringt man in den sehr grofsen Gärbottichen (in Böhmen bis 400 hl) die Hefenmaische zunächst mit $^1/_3$ der Melassemaische zusammen, um die Hefe allmählich an die schlechtere Nährlösung zu gewöhnen, läfst einige Stunden vergären und setzt dann den Rest der Melassemaische hinzu. Die Gärung verläuft wegen der geringeren Konzentration der Maische und des geringeren Trebergehaltes gemäfsigter, der Steigraum ist kleiner, als bei Kartoffelmaischen, die Temperatur

steigt langsamer; man hält diese durch Kühlen während der Hauptgärung unter 30°.

Die Gärung ist zuweilen keine vollständige; „Schwergärigkeit“ der Melasse sucht man durch Neutralisieren (der schädlichen Fettsäuren) durch CO_3Ca zu bekämpfen. Zuweilen treten salpetrige Dämpfe auf, herrührend aus den Nitraten der Melasse, welche durch Bakterien reduziert werden. Immer entstehen viel übelriechende Fuselöle; der Melasse-Rohspiritus ist ganz ungenieſsbar und muſs stets raffiniert werden, was die meisten Melassebrennereien selbst besorgen. Die gröſsten dieser Brennereien befinden sich in Böhmen; Brosche & Sohn z. B. in Prag können täglich 300 hl Spiritus aus Melasse brennen, ihr Kontingent beträgt 35000 hl.

Die Ausbeute beträgt aus 100 kg Melasse mit 40—50 % Zucker 25—30 l Spiritus (100 %). Ein wichtiges Nebenprodukt ist die Schlempekohle, welche in allen Melassebrennereien durch Eindampfen und Kalcinieren der Schlempe gewonnen wird (s. S. 122 und 389). Da die Schlempe sauer ist, kann sie nicht wie in Melasseentzuckerungsfabriken in Verdampfapparaten eingeengt werden, sondern kommt sofort in den aus mehreren Sohlen bestehenden Flammofen, den drüberhinstreichenden Feuergasen entgegenwandernd. Um die Wärme der Feuergase möglichst auszunützen, läſst man diese zuletzt durch einen Sprühregen der eintretenden Schlempe streichen (Schlempeofen von Poiron). Die in die Nähe der Feuerung gelangende dicke Schlempe fängt zuletzt Feuer und verbrennt zu Schlempekohle, welche porös aus dem Ofen gezogen und zu hohen Haufen geschichtet noch lange nachglimmen muſs, damit namentlich Sulfide sich zu Sulfaten oxydieren. Die Ausbeute an Carbonaten wird leider durch das erforderliche Neutralisieren der stark alkalischen Melassen mit Mineralsäuren erheblich vermindert.

Preſshefe.

Seit einigen Jahrzehnten kommt Hefe in den Handel, gepreſst, in einigermaſsen haltbarer Form und dient namentlich für Herstellung von süſsem Brot und Backwaren. Diese Kunsthefe des Handels wird in den Preſshefefabriken dargestellt, in denen die Hefe Haupterzeugnis ist. Die Bierhefe kann der Bäcker wegen ihres Hopfengeschmackes nicht gebrauchen. Hauptsitze der Preſshefefabrikation sind Hamburg und Delfft (Holland); eine Hamburger Fabrik (Helbing) erzeugt jährlich 55000 DCtr. Hefe, hauptsächlich für den Export nach England. Nebenbei wird Spiritus, meist in Form von Kornbranntwein, gewonnen; in Deutschland erzeugten 1890/91 703 landwirthschaftliche und 476 gewerbliche Hefebrennereien, welche stets Getreidebrennereien sind, 93400 bezw. 311200 hl Spiritus (100 %), vergl. Statistik S. 461.

Die Züchtung der Preſshefe ist im allgemeinen die gleiche, wie diejenige der Kunsthefe in dem gewöhnlichen Brennereibetrieb; nur wird besonderer Wert auf die das Wachstum der Hefe fördernde Lüftung der Maische gelegt.

was gewöhnlich noch durch Abkühlung auf Kühlschiffen und Flächenberieselungskühlern geschieht. Im Stadium der „Reife“, wenn die Vermehrung im wesentlichen beendigt, die Hefe durch die Kohlensäureentwickelung nach oben gehoben ist, und sie den Höhepunkt der Gärkraft und Haltbarkeit besitzt (s. S. 472), wird sie aus den Bottichen oben abgeschöpft, durch feine Seidengaze hindurchgerührt, um die anhängenden Treber zu entfernen, und sofort ein- bis zweimal mit kaltem Wasser ausgewaschen, gewässert, wodurch ihre Entwickelung zum Stillstand gebracht, aber die Gärkraft nicht geschwächt wird. Dann wird der Hefenbrei durch Filterpressen filtriert und ausgeprefst. Da reine Hefe dem Bäcker zu konzentriert und zu teuer ist, wird sie allgemein mit 10—50% Kartoffelstärke vermischt. Die Haltbarkeit der Hefe wird dadurch nicht erhöht. Man verpackt sie fest in Beutel und kann sie so in trockenen kühlen Räumen längere Zeit aufbewahren; zu trocken oder zu feucht, oder in der Wärme zersetzt sie sich bald, unter Selbsterhitzung oder Schimmelbildung. Sie vollständig zu entwässern, zur Konservierung, ist ohne Schädigung der Gärkraft nicht ausführbar. Der Bedarf ist namentlich zur Weihnachtszeit ein sehr grofser. Man kann die Gärkraft einer Prefshefe durch Zusammenbringen mit einer Zuckerlösung und Messen der entwickelten Kohlensäure ermitteln.

Die Hefenmaische bleibt, nachdem die Hauptmenge der reifen Hefe abgeschöpft und Mutterhefe für die nächste Operation entnommen ist, noch bis zur Beendigung der Gärung stehen, welche indes unvollständig bleibt, und wird dann destilliert wie andere vergorene Maischen.

Die Züchtung der Hefe geschieht noch nach alten, empirisch gefundenen Verfahren, an deren Stelle rationellere zu treten in Begriff sind. Da man weifs, dafs Hefe zum Wachstum namentlich des Sauerstoffs bedarf, so wird nach einem neuen Verfahren das Malz bei 62,5—67,5° gemaischt, im Läuterbottich wie Bierwürze von den Trebern abfiltriert und abgesüfst, so dafs eine Würze von etwa 8% Extrakt entsteht. Diese wird in Gärung versetzt, während ein kräftiger sterilisierter Luftstrom hindurchgeblasen wird. Nach 20 Std. setzt sich die Hefe zu Boden, doppelt soviel als nach dem alten Verfahren, bis 25 kg Hefe aus 100 kg Malz. Verzichtet man dabei auf die Gewinnung des Alkohols, dessen Menge sehr gering ist, so arbeitet man steuerfrei. — Statt des teueren Malzes lassen sich vielleicht billigere zuckerarme, an Stickstoff- und Mineralnährstoffen reiche Rohstoffe verwenden.

Destillation. Die Abscheidung des Alkohols aus der Maische beruht auf seiner Flüchtigkeit, sowie auf der Verschiedenheit der Flüchtigkeit von Alkohol, Wasser und Fuselölen. Reiner absoluter Alkohol siedet bei 78,3° C. unter dem Normaldruck von 760 mm; sein spez. Gew. beträgt bei 0° = 0,8063 und bei 15° = 0,7937, Wasser von 4° = 1 gesetzt.

Am einfachsten ist die Destillation, wenn es sich um die von Trinkbranntwein aus Wein, Weingeläger, Trestern, Obst, Beeren, Rohrmelasse u. dgl. handelt, weil dann weder die Trennung des Alkohols von Wasser noch von den Fuselölen erforderlich ist. Der Trinkbranntwein enthält 25 bis 70% Alkohol und verdankt sein Aroma eben jenen Fuselölen,

der Cognak den Weinfuselölen, Slibowitz den Estern und dem Bittermandelöl der Zwetschen, Rum den Ameisen-, Essig-, Buttersäureestern der Zuckerrohrmelasse, Arrak den Reisfuselölen (s. S. 459). Ein zur Destillation dieser Branntweine dienender Apparat besteht aus Blase, Helm, Kühlschlange und Vorlage. Der transportable „Rumapparat“ von C. Paulmann in Hannover, Fig. 161, enthält auf der Blase noch eine kleine Verstärkungssäule, worin die aufsteigenden schwachen Spiritusdämpfe durch das aus dem Kühler kommende Kühlwasser zum Teil verdichtet und verstärkt werden. Die Blase steht in einem Ofen für Rostfeuerung. Die ersten Destillate sind am reichsten an Alkohol; je mehr man abdestilliert, um so verdünnter wird das Destillat. Wenn $^1/_3$ bis $^1/_2$ der Maische abgetrieben ist, ist der Rückstand, die Schlempe, alkoholfrei.

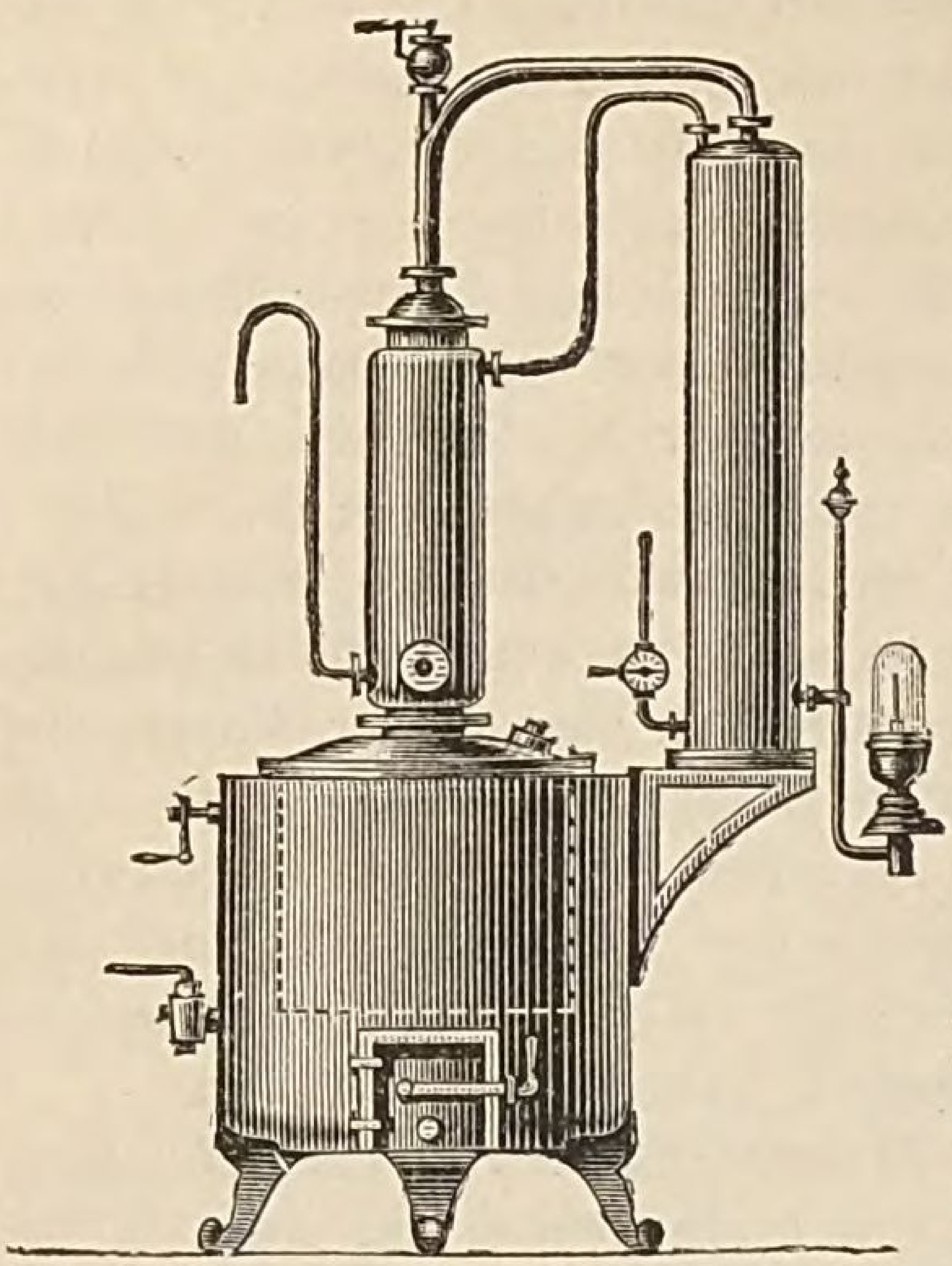


Fig. 161.

Schwieriger ist die Herstellung eines wasserarmen und fuselfreien Spiritus, der für feine Weine und Liköre, sowie för chemische Zwecke verwendet werden soll, sowie überhaupt die Destillation von vergorenen Maischen aus Kartoffeln, Mais und Melasse, deren Fuselöle einen höchst widrigen Geruch und Geschmack besitzen. Die Fuselöle des Kartoffelspiritus sind wesentlich von denjenigen der Weinfuselöle (S. 432) verschieden, sie enthalten immer vorwiegend Amylalkohol (Siedep. 132°), sodann Isobutylalkohol (Siedep. 109°), Normal-Butylalkohol (Siedep. 116°), Propylalkohole, Aldehyd (Siedep. 21°), weniger Ester, Furfurol etc. Sie lassen sich noch verhältnismäfsig leicht vom Äthylalkohol trennen, leichter als die Fuselöle des Roggen- und Weizenspiritus, welche letzteren aber weniger widrig schmecken und brauchbaren Trinkbranntwein liefern. Der Maisspiritus enthält wenig, aber schwer zu entfernende Fuselöle; der Melassespiritus ist reich an Estern, Säuren (Ameisen-, Butter-, Capronsäure), Acet- und Crotonaldehyd und Aminbasen.

Um Alkohol vom Wasser zu trennen, wird er einer öfteren Destillation, einer „Rektifikation“ unterworfen. So kann man durch langsame Destillation von 1000 l Maische von 10 Vol. % Alkoholgehalt mit den ersten 400 l des Destillats sämtlichen Alkohol abtreiben; diese 400 l 25 % Alkohols geben z. B. bei einer

2. Destillation 200 l Alkohol von 50 %; diese bei einer
3. „ 140 „ „ „ 71,4 „ „ „ „
4. „ 125 „ „ „ 80 „

Man erreicht schliefslich einen Gehalt von 95—97 $^0/_0$, nicht mehr; die letzten 3—4 $^0/_0$ Wasser lassen sich durch Destillation nicht vom Alkohol trennen, vielmehr destilliert von einem 97—98 prozentigen Alkohol zuerst ein wasserreicher, später ein wasserarmer Alkohol ab. Zur Entziehung des letzten Wassers sind chemisch wirkende Stoffe, wie Ätzkalk, Chlorcalcium, wasserfreie Pottasche, Kupfersulfat u. dgl. erforderlich.

Ein bedeutender Fortschritt wurde in der Spiritusindustrie dadurch gemacht, dafs man die erforderlichen wiederholten Rektifikationen in einer Operation ausführen lernte, durch Anwendung von Rektifikationskolonnen, wobei man nicht blofs an Zeit, sondern vor allem ganz erheblich an Brennstoff sparte, indem man die durch Kühlung dem Destillat zu entziehende Wärme auf die Maische und die zu rektifizierenden Destillate unmittelbar übertrug.

Einen der ersten Apparate für „zusammengesetzte Destillation" konstruierte seit 1817 Pistorius; Fig. 162 zeigt einen solchen in seiner anfänglichen Gestalt. Die beiden Blasen A und B und der Vorwärmer C sind terrassenförmig aufgestellt; die Maische gelangt aus dem Behälter Q durch die Pumpe a in den Vorwärmer C, von wo sie periodisch in die Blase B, dann nach A abgelassen

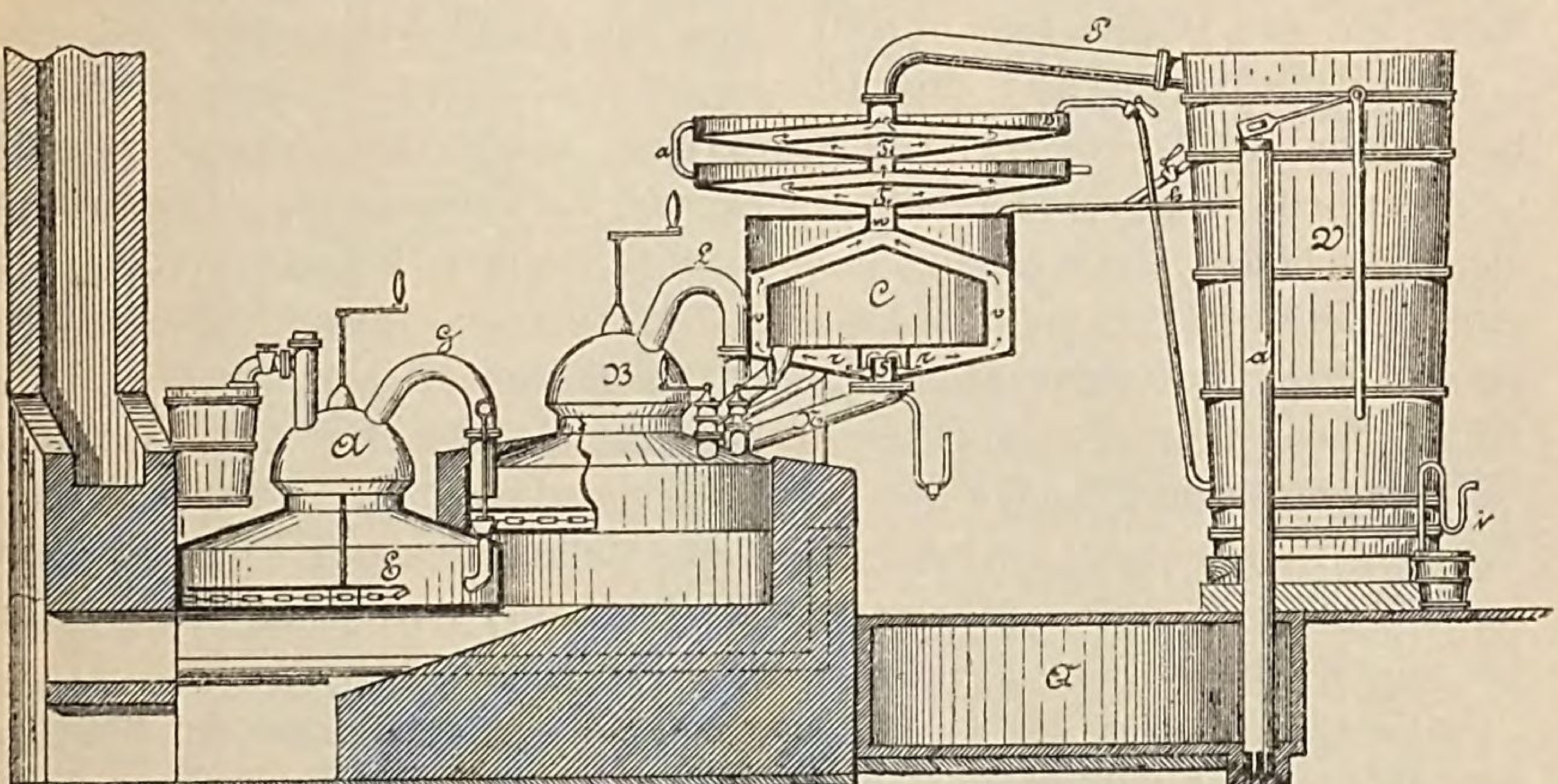


Fig. 162.

wird; aus A wird sie, entgeistet, entfernt; Kettenrührer E verhindern das Anbrennen der Maische in den Blasen. Blase A wird durch Rostfeuerung geheizt, B durch die abziehenden Feuergase, hauptsächlich aber durch die aus A durch G entweichenden Alkohol- und Wasserdämpfe, welche in die Maische in B eintreten, sich zum Teil verdichten, die Flüssigkeit in B zum Sieden erhitzend und sich an Alkohol anreichernd. Wasserdampf bringt Alkohol leicht zum Sieden; die Verdampfungswärme des Wassers beträgt bei 100° 537 Cal., die des Alkohols bei 78,3° 209 Cal.; die spez. Wärme des Alkohols ist = 0,615. Die aus

B durch L N S fortgehenden Dämpfe streichen in der Richtung der Pfeile durch v nach w und wärmen die Maische in C vor, sich selbst abkühlend, und werden weiter gekühlt in den „Pistoriusschen“ linsenförmigen „Becken“ T und T_1, auf welche, vom Kühlfafs V aus, bei b und a mäfsig warmes Kühlwasser fliefst. Diese teilweise Kühlung der gemischten Alkohol-Wasserdämpfe heifst Dephlegmation; durch dieselbe findet ebenfalls Anreicherung der Dämpfe an Alkohol statt; es wird eine wasserreiche Flüssigkeit, der „Lutter“ oder das „Phlegma“, verdichtet, welche herabfliefst, sich bei der Kapsel r sammelt, so dafs die aus S austretenden Dämpfe hier nochmals rektifiziert werden; zuletzt fliefst der Lutter nach B zurück oder in ein anderes Gefäfs ab. Die durch P entweichenden alkoholreichen Dämpfe werden endlich in einer im Kühlfafs V liegenden Kühlschlange verdichtet und fliefsen flüssig aus i ab.

Der „Pistorius“, welcher einen um so stärkeren Spiritus liefert, je langsamer destilliert wird, bis 85 Prozent, ist in mannigfach abgeänderter Form, namentlich mit Anordnung der Blasen und des Vorwärmers zu einer senkrechten Säule, noch viel in kleineren Brennereien zur Destillation von Trinkbranntweinen in Gebrauch.

Destillierapparate für ununterbrochenen Betrieb. Der Betrieb des Pistorius mufs jedesmal unterbrochen werden, wenn eine Füllung entgeistet ist. Der erste Apparat für ununterbrochenen Betrieb für die Destillation von Wein (nicht für Maische) rührt her von Cellier-Blumenthal und Derosne (1817); später haben Coffey in England (1832), Savalle in Frankreich, und in der Neuzeit namentlich deutsche Konstrukteure die modernen „Kolonnenapparate“ geschaffen und ausgebildet, in welchen dünnere oder dickere Maischen durch eine grofse Zahl auf einander folgender Destillationen ununterbrochen entgeistet und die Spiritusdämpfe an Alkohol angereichert werden. Sie dienen auch in ausgedehntester Weise zum Rektifizieren von Teerölen, von Ammoniak und anderen Flüssigkeitsgemischen (vgl. S. 282 und 290). Fig. 163 stellt einen solchen modernen vollkommenen Destillierapparat für Rohspiritus (von Carl Paulmann in Hannover) dar, ganz von Kupfer für 500 bis 10000 l, in 1 St. zu destillierende, Maische.

Derselbe besteht aus der Maischkolonne A zum Entgeisten der Maische, der Spiritus- oder Rektifikationskolonne (oder „Verstärker“) B zum Verstärken der Spiritusdämpfe, der unter dieser befindlichen Lutterkolonne C, dem Vorwärmer oder Kondensator (Dephlegmator) D, dem Kühler E zum Verdichten der Alkoholdämpfe und einigen wichtigen Nebenapparaten. Die vergorene Maische wird durch die Pumpe F durch Rohr G in das Schlangenrohr des Vorwärmers D geführt, wo sie durch den heifsen Alkoholdampf vorgewärmt wird, diesen zugleich dephlegmierend, und fliefst dann durch r in die oberste Kammer der Maischkolonne und in dieser allmählich herunter. Die Maischkolonne ist durch Querböden in mehrere Kammern geteilt, welche durch oben und unten offene, unten in Flüssigkeit tauchende, neben der Säulenwand befindliche Überfallrohre mit einander verbunden sind. Die Maische fliefst durch diese im Zickzack herab, die Böden der Kammern bis zu einer gewissen Höhe bedeckend.

Durch unten einströmenden Wasserdampf, und zwar Retourdampf der Maschinen (vgl. S. 370) und soweit erforderlich, hoch gespannten Dampf, welche frei ausströmen, seltener geschlossene Heizschlangen passieren, wird die Maische der

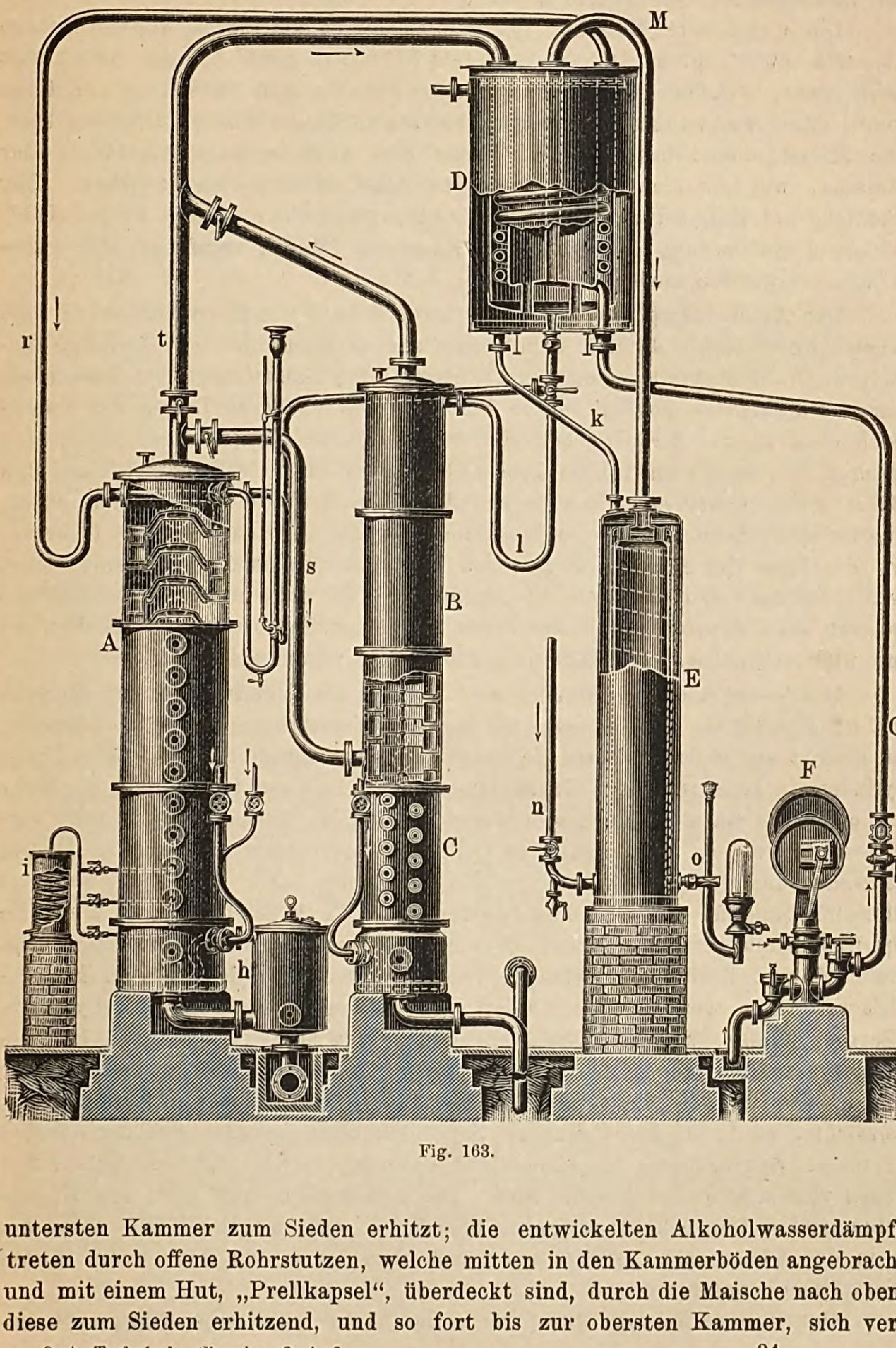


Fig. 163.

untersten Kammer zum Sieden erhitzt; die entwickelten Alkoholwasserdämpfe treten durch offene Rohrstutzen, welche mitten in den Kammerböden angebracht und mit einem Hut, „Prellkapsel", überdeckt sind, durch die Maische nach oben, diese zum Sieden erhitzend, und so fort bis zur obersten Kammer, sich ver-

stärkend und die Maische entgeistend. Diese „Kapselverkochung“ bildet den wirksamen Kern der wiederholten Rektifikation; schon im Pistorius findet sich dieselbe, ist später namentlich von Dubrunfaut ausgebildet und in Deutschland für Dickmaischen umgeändert worden.

Die entgeistete Maische, die „Schlempe“, fliefst unten ununterbrochen ab, und zwar durch den Maische-Abflufsregler h, ein Gefäfs mit Schwimmer, welcher mit der eintretenden Maische sich hebend, ein Abflufsventil öffnet und ununterbrochen eine bestimmte Menge Maische abfliefsen läfst. Die Maischkolonne hat in erster Linie eine vollkommene Entgeistung der Maische, weniger eine Verstärkung des Alkoholdampfes zu bewirken. Zur Prüfung auf Entgeistung dient der Schlempeprober i, eine kleine Kühlschlange, welche aus den untersten Kammern Dämpfe empfängt und reines Wasser verdichten mufs.

Der Alkoholdampf gelangt aus A durch Rohr s zur Spirituskolonne B (bei Ausschaltung dieser durch t unmittelbar zum Kondensator D). Die Spirituskolonne B ist ebenfalls in eine grofse Anzahl von Kammern geteilt, aber nicht durch Kapselböden, sondern durch Siebböden, durch deren Löcher der Dampf nach oben steigt; diese Löcher sind in den oberen Böden enger als in den unteren, mit nach oben umgebogenem Rand; der Lutter sammelt sich auf den Böden einige Centimeter hoch an und fliefst durch Überlaufrohre nach unten, zuletzt alkoholarm von der Spirituskolonne in die Lutterkolonne C herab, wo der Rest des Alkohols abgetrieben und das fuselhaltige Wasser entfernt wird. Ist die Spirituskolonne, wie häufig der Fall, oben auf die Maischkolonne gesetzt, statt daneben wie in der Figur, so fliefsen die Fuselöle, soweit sie nicht mit überdestillieren, zur Schlempe zurück, diese verunreinigend.

Der Vorwärmer oder Kondensator D dient als Vorwärmer für die Maische und gleichzeitig als Dephlegmator zur weiteren Verstärkung der Alkoholdämpfe; er besteht aus einem äufseren Gefäfs und einem inneren doppelwandigen Ringcylinder; in letzterem liegt ein Schlangenrohr. Das aus dem Kühler E, Rohr k kommende warme Kühlwasser fliefst durch das äufsere Gefäfs und verdichtet die in dem darin liegenden Cylindermantel abwärts ziehenden Dämpfe teilweise, dasselbe bewirkt die im Schlangenrohr durch den Cylindermantel fliefsende Maische; der verdichtete Lutter fliefst durch das Lutterrohr l auf die Spirituskolonne zurück, während die wiederum verstärkten Alkoholdämpfe durch Rohr M zum Kühler E gelangen, wo sie nunmehr vollständig zu Flüssigkeit verdichtet werden. Die Kühler sind Schlangen-, Röhren- oder Cylinder-(Zargen-)kühler; die älteren Schlangenkühler sind meist verlassen; die Röhrenkühler enthalten eine grofse Zahl senkrechte, von Kühlwasser umgebene (oder mit Kühlwasser gefüllte) Röhren (s. Fig. 164 D), in welchen der Alkoholdampf verdichtet wird; bei den Cylinder- (Zargen-)kühlern befindet sich der Alkohol in einem ringförmigen doppelwandigen Cylinder, s. Fig. 163, der aufsen und innen vom Kühlwasser bespült wird. Das Kühlwasser mufs nach dem Gegenstromprinzip dem Alkohol entgegen fliefsen; es tritt möglichst kalt unten bei n in den Kühler ein, verläfst ihn warm oben bei k, um dann unten in den Vorwärmer einzutreten.

Der flüssige Spiritus fliefst bei o durch ein unter einer Glasglocke be-

findliches Gefäfs ab; darin steht ein Alkoholmesser, welcher die Stärke des Destillats anzeigt. Um die Menge des Destillats einigermafsen beurteilen und die Geschwindigkeit der Destillation, namentlich für Feinspritdestillation, regeln zu können, hat Savalle einen einfachen Apparat, abgebildet in Fig. 164o, ersonnen. Der im Kühler verdichtete Spiritus tritt in einen Behälter unter einer Glasglocke ein, in deren Mitte sich eine Messingsäule mit Teilstrichen erhebt, und fliefst unten durch eine Öffnung von bestimmter Weite ab. Je reichlicher der Zuflufs, desto höher steigt die Flüssigkeit unter der Glasglocke und um so mehr fliefst infolge des verstärkten Drucks auch ab; die Teilstriche geben die in 1 Stunde durchfliefsenden Liter annähernd an.

Da wo Fabrikat- oder Konsumsteuer erhoben wird, ist eine genaue Bestimmung der Menge und der Stärke des abfliefsenden Spiritus erwünscht, bezw. vorgeschrieben. Der in Deutschland benutzte Siemenssche Spiritusmefsapparat besteht im wesentlichen aus einer in drei Abteilungen geteilten drehbaren Trommel, welche, ähnlich der Gasuhr, von dem durchfliefsenden Spiritus gedreht wird, dessen Menge registrierend; gleichzeitig kann die Stärke gemessen und aufgezeichnet werden durch einen steigenden und fallenden Alkoholmesser, wodurch der Apparat indessen sehr kompliziert und teuer wird.

Für einen unterbrochenen Betrieb ist aufser geregeltem Maischezu- und -abflufs und Kühlwasserzuflufs eine Regelung des Heizdampfzutritts erforderlich. Man erreicht dies durch den Dampfregulator von Savalle, in welchem der Dampf auf eine Wassersäule drückt, welche beim Steigen einen Schwimmer hebt und durch diesen das Dampfventil schliefst, s. Fig. 164p, links neben der Kolonne.

Abweichend von den meisten der nach dem Prinzip der Kapselverkochung erbauten Spirituskolonnen ist diejenige von Ilges. Dieselbe besteht aus einer Maischsäule, worin die Maische als zusammenhängender Strom, um horizontale gerippte Teller herum, hinabfliefst und durch den aufströmenden Heizdampf durch Vermittelung der Tellerrippen in wirbelnde Bewegung versetzt wird. Auch Rektifikator und Dephlegmator sind originell; ersterer besteht aus übereinander geschichteten Porzellankugeln; letzterer aus einer Säule mit horizontalen, das Kühlwasser enthaltenden Kupferrohren, zwischen denen die Dämpfe aufsteigen. Der Apparat ist ganz von Gufseisen, welches Ilges zuerst statt des Kupfers für die Apparate anwandte. Die Hallesche Maschinenfabrik und Eisengiefserei, sowie Wernicke in Halle bauen Destillierapparate bis zu einem Abtrieb von 20000 l in 1 Stunde, ganz oder teilweise von Gufseisen; die Maischsäule enthält unten Kapselböden und oben Teller mit abwechselnd innerer und äufserer ringförmiger Öffnung; die Spiritussäule Siebböden, die Luttersäule Kapselböden. Die Maische wird nicht im Dephlegmator, sondern in einem über der Maischsäule befindlichen Vorwärmer angewärmt. Charakteristisch ist der geringe Druck im Apparat. — Andere Destillierapparate sind die von Siemens, Christoph etc.

Die gufseisernen Apparate haben vor den kupfernen nur den Vorzug gröfserer Billigkeit, dagegen den Nachteil, dafs sie durch die Säuren

der Maische leichter zerstört werden; namentlich wird an der Eintrittsstelle des Heizdampfes das Eisen leicht aufgelöst. Eisenblech ist vollkommen unbrauchbar, dagegen kann solches Gufseisen brauchbar sein, welches sich beim Gebrauch mit einer schützenden Graphitschicht bedeckt. Oft treten auch erhebliche Mengen übelriechender Schwefelverbindungen auf, aus Schwefeleisen gebildet; doch können solche Schwefelverbindungen auch in kupfernen Apparaten den Spiritus verunreinigen, namentlich bei ununterbrochenem Betriebe, von zersetzten Eiweifsstoffen der hängenbleibenden Treber, Hefe etc. herrührend; überhaupt wird der Spiritus, je länger der Betrieb, immer fuselreicher; es ist deshalb ein öfteres Unterbrechen und gründliches Reinigen des Apparates erforderlich.

Vorgänge im Destillierapparat. Mischungen von Alkohol und Wasser sieden stets zwischen 78,3 und 100°; ihr Siedepunkt liegt um so näher bei 78,3, je mehr Alkohol sie enthalten. Die Mischungen geben Dampfgemische ab, welche reicher an Alkohol sind, als die Flüssigkeiten, und zwar entwickeln die siedenden Flüssigkeiten folgende Dämpfe nach der Tabelle von Gröning-Pampe (im Auszug):

Alkoholgehalt der siedenden Flüssigkeit	Siedepunkt der Flüssigkeit	Alkoholgehalt des Dampfes
2 Gew. %	98,2° C.	25,2 Gew. %
5 „	95,5 „	39,8 „
10 „	92,7 „	53,2 „
20 „	88,2 „	67,1 „
30 „	85,5 „	73,9 „
40 „	83,8 „	78,2 „
50 „	82,5 „	81,4 „
60 „	81,5 „	83,8 „
70 „	80,6 „	85,8 „
80 „	79,8 „	87,8 „
85 „	79,5 „	88,8 „

Es findet also bei verdünnten Alkoholmischungen eine sehr rasche, bei stärkeren eine langsame Anreicherung an Alkohol statt. In der Maischkolonne eines ununterbrochen arbeitenden Destillierapparates befindet sich in sämtlichen Kammern siedende herabfliefsende Maische, in den untersten alkoholarme von nahe 100°, in den oberen alkoholreichere von niederer Temperatur; die von unten aufsteigenden alkoholarmen heifsen Dämpfe verdichten in den höheren Kammern vorwiegend ihr Wasser, ihre Wärme abgebend, die Maische im Sieden haltend und daraus die Alkoholdämpfe mit führend. Bei gut geregeltem Betriebe entweicht aus der obersten Kammer der Maischkolonne ein stets gleich zusammengesetzter Alkoholdampf, dessen Stärke zunächst von dem Alkoholgehalt der Maische abhängig ist und z. B. 45 % betrage; derselbe tritt in die unterste Kammer

der Spirituskolonne, wo er mit dem von oben herabfliefsenden alkoholarmen Lutter zusammentrifft. Wenn sich hier z. B. eine Flüssigkeit von 5 Gew. $^0/_0$ Alkohol verdichtet hat, so siedet dieselbe bei 95,5^0 C. und giebt Dämpfe von 39,8$^0/_0$ Alkohol aus. Diese Zusammensetzung wird konstant gehalten, durch Zuströmen des stärkeren Alkoholdampfes aus der Maischkolonne, durch Herabfliefsen des schwächeren Lutters und durch den in die Lutterkolonne eintretenden Wasserdampf. In den höheren Kammern sind Flüssigkeit und Dämpfe alkoholreicher und in der obersten mag z. B. eine Flüssigkeit von 70$^0/_0$ sieden, welche durch die von unten aufsteigenden stärkeren Dämpfe und den aus dem Vorwärmer herabfliessenden Lutter ebenfalls von konstanter Zusammensetzung gehalten wird, und Dämpfe von 85,8$^0/_0$ ausgiebt.

Die Zahlen der Gröning-Pampeschen Tabelle können aber nur dann annähernd erreicht werden, wenn die Dämpfe in den einzelnen Kammern die Flüssigkeit innig durchdringen, wozu sternförmig ausgezackte und tief in die Flüssigkeit eintauchende Prellkapseln in der Maischkolonne, und vollkommen horizontale Lage der Siebböden in der Spirituskolonne viel beitragen. Es ist zur Verstärkung erforderlich, dafs in jeder Abteilung wirklich Flüssigkeit verdichtet und durch die durchströmenden Dämpfe aufgekocht wird. Der aus der Spirituskolonne entweichende Alkoholdampf ist — bei gegebener Konstruktion des Apparates — um so stärker, je langsamer destilliert wird, je gröfser also die Temperaturunterschiede in den einzelnen Kammern sind.

Dephlegmator. Die letzte Anreicherung des Alkoholdampfes geschieht im Vorwärmer, durch Dephlegmation mittels kalter Maische; da diese stark dephlegmierend wirkt, ist neben dieser nur wenig und nicht zu kaltes Kühlwasser erforderlich. Die Dephlegmation ist im wesentlichen eine umgekehrte Rektifiktion; bei der „idealen“ Dephlegmation würde z. B., nach der Gröning-Pampeschen Tabelle, einem Alkoholwasserdampf von mehr als 85$^0/_0$ Alkohol bei einer Temperatur von 79,5^0 eine Flüssigkeit mit 85$^0/_0$ Alkoholgehalt durch Kondensation entzogen werden und ein Dampf von 88,8$^0/_0$ gasförmig bleiben. Ein solcher Effekt wird aber in Wirklichkeit nicht erreicht, vielmehr findet im Dephlegmator nur eine unbedeutende Verstärkung des Alkoholdampfes statt, weil darin keine Flüssigkeit aufgekocht wird; der Dephlegmator hat mehr den Zweck, die Maische vorzuwärmen und den für die Spiritussäule unentbehrlichen Lutter zu liefern.

Nicht alle Flüssigkeitsgemische, welche in jedem Verhältnis mischbar sind, wie Alkohol und Wasser, lassen sich durch Rektifikation so vollständig trennen wie diese. Aus einem Gemisch z. B. von Salpetersäure (Siedep. 86^0) und viel Wasser, destilliert anfangs nur Wasser, bis bei 123^0 ein Gemisch von etwa 68$^0/_0$ Säure und 32$^0/_0$ Wasser, bei ge-

wöhnlichem Atmosphärendruck, übergeht. Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol, in bestimmtem Verhältnis gemischt, sieden, ohne sich zu trennen, konstant bei 43—44°. Die Mengen der destillierenden Dämpfe sind proportional dem Produkt aus Dampfspannung und Molekulargewicht.

Anderen Gesetzen folgen destillierende Gemenge zweier nicht mischbarer Stoffe, wie Wasser und Amylalkohol. Solche Gemenge besitzen bei einer bestimmten Temperatur eine Dampfspannung gleich der Summe der Spannungen der Einzelstoffe, sie sieden also unterhalb des Siedepunktes des am niedrigsten siedenden Gemengteiles, die genannten z. B. bei 96°; und die Mengen der übergehenden Dämpfe sind unabhängig von dem Mischungsverhältnis der Flüssigkeit, so dafs auch aus einem Gemenge von viel Wasser mit wenig suspendiertem Amylalkohol (nach Rempel) stets 3 Teile des letzteren auf 2 Teile Wasser destillieren, bis der Amylalkohol abdestilliert ist. In diesem Falle wird also der in geringerer Menge vorhandene Stoff, Amylalkohol, trotz seines höheren Siedepunktes schon anfangs übergehen und später wird reines Wasser kommen.

Der Amylalkohol und die anderen Bestandteile der Fuselöle sind in der alkoholhaltigen Maische gröfstenteils oder ganz gelöst, lösen sich aber in der entgeisteten Maische wie in Wasser nur wenig; sie werden anfangs mit den Alkoholdämpfen, und später wenn die Maische bezw. der Lutter ärmer an Alkohol wird, sich mit Wasserdämpfen rasch verflüchtigen, so dafs ihre vollständige Trennung vom Äthylalkohol durch Destillation unmöglich ist. Ihr Verhalten bei der Destillation von Alkoholmischungen bedarf noch der eingehenden Untersuchung; Thatsache ist, dafs ein verdünnter Alkohol durch Destillation leichter zu entfuseln ist, als ein konzentrierter.

Raffinieren des Rohspiritus. Das Erzeugnis der Spiritusbrennereien ist, soweit sie nicht Trinkbranntwein herstellen, der „Rohspiritus“ von 80—95 % Alkoholgehalt, noch reich an Fuselölen, doch in der Regel nicht über 0,4 % von diesen enthaltend. Sein Wert wird nicht blofs durch den Alkoholgehalt bestimmt, sondern durch seinen „Raffinationswert“, d. h. durch die Menge Feinsprit, welcher sich daraus nach den üblichen Raffinierverfahren gewinnen läfst. Leider fehlt es an Methoden, denselben im Kleinen zu bestimmen. Für Trinkbranntweine ist der Gehalt an Fuselölen von besonderer Wichtigkeit, weil Amylalkohol und die höheren Alkohole, und auch gewisse Ester etc., der Gesundheit sehr nachteilig sein können. Eine Untersuchung des Reichsgesundheitsamts hat ergeben, dafs die deutschen Trinkbranntweine selten über 0,4 % Fuselöle auf 100 abs. Alkohol enthalten; etwas mehr, bis 0,6 % nur gewisse Wein- und Kornbranntweine. Andererseits ist nachgewiesen, dafs 3 % Fuselöle im Branntwein entschieden giftig wirken,

dafs aber bei einem Gehalt von 0,5 % und darunter die Schädlichkeit der Fuselöle gegenüber der des Äthylalkohols selbst keine Rolle mehr spielt. Die deutsche Gesetzgebung hat deshalb von einem beabsichtigten Reinigungszwang abgesehen. — Korn- und andere Branntweine werden häufig noch über Kümmel etc. destilliert oder mit ätherischen Ölen versetzt. Der „echte Nordhäuser Korn" wird in der Weise hergestellt, dafs vergorene Roggenmaischen mit allen Fuselölen vollständig abdestilliert werden und das fuselreiche Destillat von etwa 15 % Alkoholgehalt mit reinem Kartoffelsprit versetzt wird (vergl. S. 459).

Man bestimmt den Gehalt eines Spiritus an Fuselöl nach der Methode von Röse. 100 ccm des genau auf 30 Vol.% verdünnten Spiritus werden bei 15° C. mit 20 ccm Chloroform geschüttelt; ist der Alkohol fuselfrei, so vermehrt sich das Volum des Chloroforms z. B. auf 21,64 cm (diese Zahl ist für verschiedene Chloroformsorten etwas verschieden); enthält der Alkohol 0,1 % Amylalkohol, so steigt das Volum auf 21,79 ccm, und für jedes 0,1 % Fuselöl um 0,15 ccm mehr. Zusatz von 1 ccm Schwefelsäure beschleunigt das Absetzen der Chloroformschicht. Die Methode ist deshalb nur annähernd genau, weil die Fuselöle wechselnde Gemische verschiedener Körper sind; zu empfehlen ist ein voraufgehendes Destillieren des Spiritus über Kali, zur Verseifung der Ester und Zerstörung des Aldehyds; die dabei freigemachten Alkohole beeinflussen das Ergebnis weniger als die Ester. — Eine andere Bestimmungsmethode von Traube, die stalagmometrische, welche in einer Zählung der aus einer Capillare mit bestimmter Öffnung ausfliefsenden Tropfen besteht, ist weniger genau.

Feinsprit. Zur Reinigung des Rohspiritus von den Fuselölen, zur Herstellung des reinen hochprozentigen Feinsprits, bezw. des in der Weinindustrie verbrauchten „Weinsprits", wird der Rohspiritus 1. mit Wasser verdünnt und über Holzkohle filtriert und 2. nochmals rektifiziert. Oft wird die Filtration über Kohle fortgelassen, weil teuer, dann wird aber der Feinsprit weniger rein. Durch Rektifikation eines mit Wasser verdünnten Rohspiritus erhält man einen reineren Sprit als aus nicht verdünntem. Da auf jeden Fall zum Raffinieren verdünnt werden mufs, scheint die Herstellung eines hochprozentigen Rohspiritus unrationell, sie macht sich aber durch die geringeren Transportkosten bezahlt.

Die Holzkohle hat, frisch geglüht, in hohem Grade die Eigenschaft, die Fuselöle zum Teil mechanisch durch Flächenanziehung zu absorbieren, zum Teil chemisch durch Oxydation mittels des in den Poren verdichteten Sauerstoffs zu verändern (Letzteres wird bestritten). Dabei wird stets auch Äthylalkohol zu Aldehyd und zu Essigsäure oxydiert. Holzkohle ist hier wirksamer als Knochenkohle. Man verdünnt den Rohspiritus auf etwa 50 %, je fuselreicher, um so mehr; starker Alkohol wird schwer durch Kohle entfuselt. Die Holzkohle wird in nufsgrofsen Stücken in 10 m hohe Eisencylinder gefüllt, der Spiritus durch eine Batterie von 10 Cylindern hindurch filtriert; alle 5 Tage etwa mufs ein Filter aus-

gewechselt werden. Die unwirksam gewordene Holzkohle wird zur Wiederbelebung ausgedämpft, wobei der anhängende Alkohol (mit sehr wenig Fuselölen) wiedergewonnen wird, und dann ähnlich wie die Knochenkohle bei Luftabschlufs ausgeglüht oder mit Dampf von 500—600° wiederbelebt.

Um die Bildung des schwer zu entfernenden Aldehyds zu vermeiden, will Eisenmann durch sauerstofffreie Holzkohle, bei Gegenwart von Kohlensäure filtrieren. Ob kräftige Oxydationsmittel, wie ozonisierte Luft, Chromsäure, Chlorkalk, Superoxyde u. dergl. den Alkohol zu reinigen imstande sind, scheint zweifelhaft, da in der Regel der Äthylalkohol leichter oxydiert wird, als die homologen Fuselöle; es entstehen Aldehyd und Essigsäure, aus letzterer Essigester, dazu andere Ester, welche den unangenehmen Fuselgeruch verdecken, aber den Alkohol noch mehr verunreinigen. Nach Ilges soll Aldehyd durch blofses Destillieren von Spiritus neu gebildet werden. — Bange-Ruffin trennen den auf 30% verdünnten Rohspiritus durch Waschen mit Petroleumäther von den meisten Fuselölen. Traube scheidet die Fuselöle durch wiederholten Zusatz von Pottaschelösung als Ölschicht ab und destilliert die etwa 15prozentige alkoholische Flüssigkeit. Ilges will in seinem neuen „Feinspritautomat“ einen fuselölfreien Spiritus unmittelbar aus der Maische destillieren, indem er die über der Lutterkolonne als Ölschicht abgeschiedenen Fuselöle aus dem Destillierapparat abzieht; die Trennung ist aber keine vollständige.

An die Filtration über Kohle schliefst sich stets eine Rektifikation in Feinspritapparaten, welche aus grofser Blase, gewöhnlich von Eisen, mit aufgesetzter kupferner Rektifizierkolonne, Dephlegmator, Kühler und Nebenapparaten bestehen (Fig. 164)[1]. Diese Rektifikation ist eine unterbrochene; je eine Füllung der Blase wird rektifiziert, die einzelnen Destillate werden getrennt aufgefangen, der Rückstand wird jedesmal entfernt und der Apparat gründlich gereinigt. Man erhält z. B. aus 100000 l eines auf 45 Volumprozent verdünnten Kartoffel-Rohspiritus = 45000 l Alkohol von 100%:

4000 l Vorlauf von 95 Vol. %	=	3800 l (100%)
3000 „ Sekundasprit von 96,2%	=	2886 „ „
37000 „ Primasprit von 96,4%	=	35668 „ „
500 „ Sekundasprit von 96%	=	480 „ „
Nachlauf, einschliefslich Fuselöle und Fuselwasser, mit ca.		1440 „ „
Verluste		726 „ „
		Sa. 45000 l (100%).

Der erste Vorlauf enthält aldehydreichen „Äther“ von 85—90%. Vorlauf und Nachlauf dienen zum Brennen, zur Essigbereitung und zu andern technischen Zwecken, bei denen es auf Reinheit des Geruchs und Geschmacks weniger ankommt, z. B. zu Knallquecksilber. Der Sekundasprit dient zu denselben Zwecken und für ordinäre Trinkbranntweine.

[1]) Auch dieser Apparat wird von C. Paulmann in Hannover gebaut.

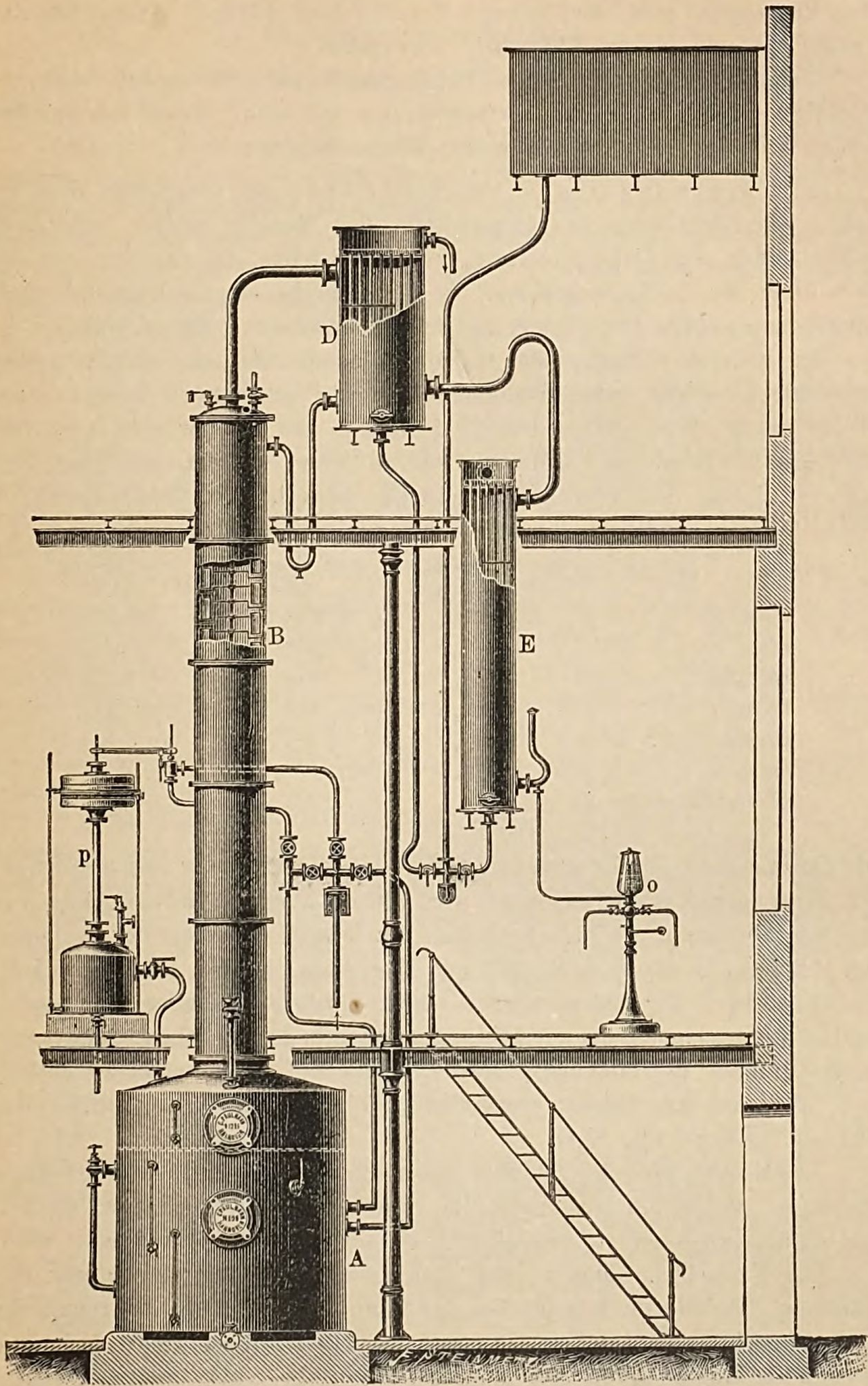


Fig. 164.

Der Primasprit wird für bessere Branntweine, Liköre, Weine, in der Parfümerie und in der Pharmazie verwendet.

Neuerdings werden auch Feinspritapparate für ununterbrochene Destillation gebaut. — Zur Aufbewahrung und zum Versand des Spiritus dienen luftdicht schliefsende grofse eiserne Behälter.

Nebenerzeugnisse. Die Schlempe, die entgeistete Maische, welche alle nicht flüchtigen Bestandteile der Maische enthält, stickstoffhaltige, auch noch Kohlenhydrate, Fette und Salze, ist von der gröfsten Bedeutung für die Landwirtschaft (S. 458); sie ist ein geschätztes Futtermittel, namentlich für Milchkühe und Mastochsen. Ein Übelstand ist nur der hohe Wassergehalt der Kartoffelschlempe, deshalb destilliert man gern Dickmaischen, oder Dünnmaischen mit indirektem Dampf, oder brennt etwas Mais hinzu. Da die Schlempe rasch sauer wird und verdirbt, ist sie frisch zu verfüttern, was in allen landwirtschaftlichen und auch z. B. in den grofsen ungarischen gewerblichen Maisbrennereien geschieht. Ihre mittlere Zusammensetzung ist folgende:

	von Kartoffeln (Berend & Morgen)	von Roggen (Kühn)	von Mais (Kühn)
Wasser	93,99 %	90,1 %	90,6 %
Fett	0,18 „	0,9 „	1,0 „
Rohfaser	0,60 „	0,9 „	1,0 „
Asche	0,78 „	0,5 „	0,5 „
Eiweifs	1,16 „	2,0 „ (Eiweifs und Amide)	2,0 „
Amide	0,29 „		
Nfreie Extraktstoffe	2,90 „	5,9 „	4,9 „
	100,00 %		

Die Zusammensetzung ist nach Rohstoff und Betriebsführung sehr wechselnd, der Wert der Kartoffelschlempe wird durch Zumaischen von Mais und Getreide überhaupt erhöht. Nach Märcker beträgt der Wert der Schlempe von je 1 DCtr. Kartoffeln, Roggen und Mais etwa: 1,1 M., 4,8 bezw. 5,1 M.

Jetzt wird die Schlempe auch häufig durch vorsichtiges Eindampfen haltbar und transportfähig gemacht, namentlich in gewerblichen Brennereien (z. B. Helbing in Hamburg); solche trockene Getreideschlempe enthält z. B. 23 % Proteïn (schwer verdaulich), 47 % Nfreie Extraktstoffe, 6 % Fett etc. neben 10 % H_2O.

Aus Melasse wird als wertvolles Nebenerzeugnis die Melasseschlempe gewonnen, welche auf Schlempekohle verarbeitet (S. 476) oder da, wo Absatz dafür vorhanden ist, vorteilhafter direkt zum Düngen verwertet wird.

Die Fuselöle finden jetzt viel Verwendung zur Herstellung der einzelnen Alkohole für Fruchtäther der Bonbons, sowie für die chemische Kleinindustrie. 1890 führte Deutschland 110 t (Wert 28000 M.) aus, meist nach England und Nordamerika.

Essigsäure aus Spiritus.

Litt.: Stohmann-Muspratt, 4. Aufl., Essigsäure. — Bersch, Essigfabrikation 1886.

Essigsäure wird vorzugsweise aus Holz hergestellt. Eine sehr verdünnte wässerige Säure gewinnt man auch durch Oxydation alkoholischer Flüssigkeiten; dieselbe wird nicht destilliert als Speiseessig verwendet. Doch geht die deutsche Spritessig-Industrie sehr zurück, es kommt jetzt viel konz. Essigsäure aus Holz, als „Essigessenz“ für Speiseessig, aromatisiert, in den Handel, welche in den Haushaltungen nur mit Wasser verdünnt zu werden braucht.

Kräftig wirkende chemische Oxydationsmittel, wie chromsaures Kali oder Braunstein und Schwefelsäure, haben sich im grofsen zur Essigsäuregewinnung aus Alkohol nicht bewährt, ebensowenig Platinmohr oder platinierte Holzkohle, welche bei grofser Oberfläche mäfsig erwärmte Alkoholdämpfe bei Luftzutritt rasch oxydieren; in beiden Fällen entsteht zu viel Aldehyd. Praktisch brauchbar als Oxydationsmittel ist nur der Essigpilz, *Bacillus aceticus* (S. 421), welcher Sauerstoff aus der Luft auf den Alkohol überträgt. Luft allein vermag Alkohol nicht zu oxydieren.

Als Rohstoffe dienen Wein und Weinabfälle, welche, namentlich in Frankreich viel, den sehr geschätzten Weinessig liefern; ferner Obstwein und sauer gewordenes Bier, letzteres in der Regel mit Zusatz von Spiritus. Reiner wässeriger Alkohol wird vom Essigpilz nicht gesäuert, weil dieser, um zu wachsen, der Stickstoffsubstanz und Salze als Nährstoffe, aufser Alkohol, bedarf. Wo der Spiritus hoch besteuert wird, wie z. B. in England, stellt man Essig aus Getreide her, indem man die teilweise vergorene Würze in Fässern zur Säuerung stehen läfst.

Von Fabrikationsverfahren unterscheidet man namentlich das ältere Orléans-Verfahren und die neuere Schnellessigfabrikation. Das ältere Verfahren liefert in Frankreich bei Orléans, Nîmes, Bordeaux etc. allgemein den Weinessig. Liegende Fässer von Eichenholz von 2—4 hl Inhalt, oben mit Löchern versehen zur Zirkulation der Luft, werden in der Essigstube bei 20—25° C., früher auch im Freien nur für Sommerbetrieb, in Reihen gelagert und zunächst zu $^1/_3$ mit starkem heifsen Essig beschickt, welcher ins Holz eindringt, dasselbe ansäuert und dessen Geschmackstoffe zerstört. Dann werden 10 l Wein eingefüllt. Alsbald bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein schleimiges Häutchen des Essigpilzes, die „Essigmutter“, rasch wachsend und die Oxydation bewirkend; die schwere Essigsäure sinkt zu Boden, so dafs neuer Alkohol zu der an der Oberfläche bleibenden Essigmutter tritt. Nach 8 Tagen werden wieder 10 l Wein zugesetzt, und so fort, bis das Fafs zur Hälfte gefüllt ist. Nun wird ein Drittel des fertigen Weinessigs abgezogen und der Zusatz von Wein beginnt von neuem. Zuweilen treten Störungen des normalen Betriebes ein, z. B. durch „Erkältung“ der Fässer infolge zu lebhaften Luftwechsels, so dafs die Säuerung aufhört; oder es entstehen „Essigaale“, mikroskopische wurmartige Infusorien, welche mit dem Essigpilz um den Sauerstoff kämpfen, von diesem häufig an den Rand des Fasses gedrängt werden und die Flüssigkeit als weifser Ring umsäumen. Auch Spaltpilze der verschiedensten Art können

entstehen, namentlich bei zu alkoholarmen Weinen, welche leicht „umschlagen“. Alle paar Jahre mufs das Fafs gründlich gereinigt werden. — Verwendbar ist auch Wein, welcher bereits einen „Stich“ hat. — Vergorene Obstsäfte sind zu alkoholarm und schlagen leicht um; sie werden vor der Säuerung bezw. Gärung mit Zucker oder Alkohol versetzt.

Nach Pasteur wird die Säuerung erheblich beschleunigt durch Aussäen des Essigpilzes in eine Nährlösung, welche 2 % Alkohol, 1 % Essigsäure und etwas Kaliumphosphat, NH_3, CaO und MgO enthält. Nachdem sich die üppig wachsende Essigmutter gebildet hat, wird bei 30° täglich die alkoholische Flüssigkeit zugesetzt; wenn die Säuerung nachläfst, wird der gesamte Essig abgezogen, der Pilz, wenn er noch rein ist, gesammelt, gewaschen und zu neuen Kulturen benutzt.

Schnellessigfabrikation. In Deutschland (Böhmen, England) wird zur Essigbereitung, namentlich aus destilliertem Branntwein, in der Regel das 1823 von Schützenbach erfundene Verfahren der Schnellessigfabrikation angewendet. Die dazu dienenden „Essigbilder“ sind Holzfässer von 1—2 m Weite und 2—4 m Höhe, Fig. 165, mit zwei Siebböden D und B und lose aufgesetztem Deckel mit Loch. Vom Siebboden D hängen durch viele Löcher kurze Bindfäden an Knoten herab, so dafs die oben aufgegossene alkoholische Flüssigkeit gleichmäfsig in den Raum A hinabtropft. Der Raum A ist mit Buchenholz-Hobelspänen, oder auch mit Holzkohle beschickt, welche zur Verteilung des herabrieselnden Alkohols und als Nährboden für den Essigpilz dienen. Der fertige Essig fliefst durch den unteren Siebboden, durch den Schwanenhals E, ununterbrochen nach H ab. Die Luft tritt durch die über dem Siebboden B befindlichen, nach innen abwärts verlaufenden Löcher in der Fafswand ein und durch mehrere im Boden D steckende Glasröhren oben aus; sie wird durch die als Esse wirkenden warmen Essigbilder angesaugt. Die Essigbilder stehen in der Essigstube, deren Temperatur möglichst auf 20 bis 25° gehalten wird; die Luft der Stube wird durch Zugkanäle oder Ventilatoren erneuert. Die Temperatur in den Essigbildern beträgt 25—35°, bei welcher die Wirkung des Pilzes rasch und am glattesten verläuft; die Temperatur wird durch eingesetzte Thermometer beobachtet und durch Vermehrung oder Verminderung des Essigguts und der Luftzufuhr geregelt.

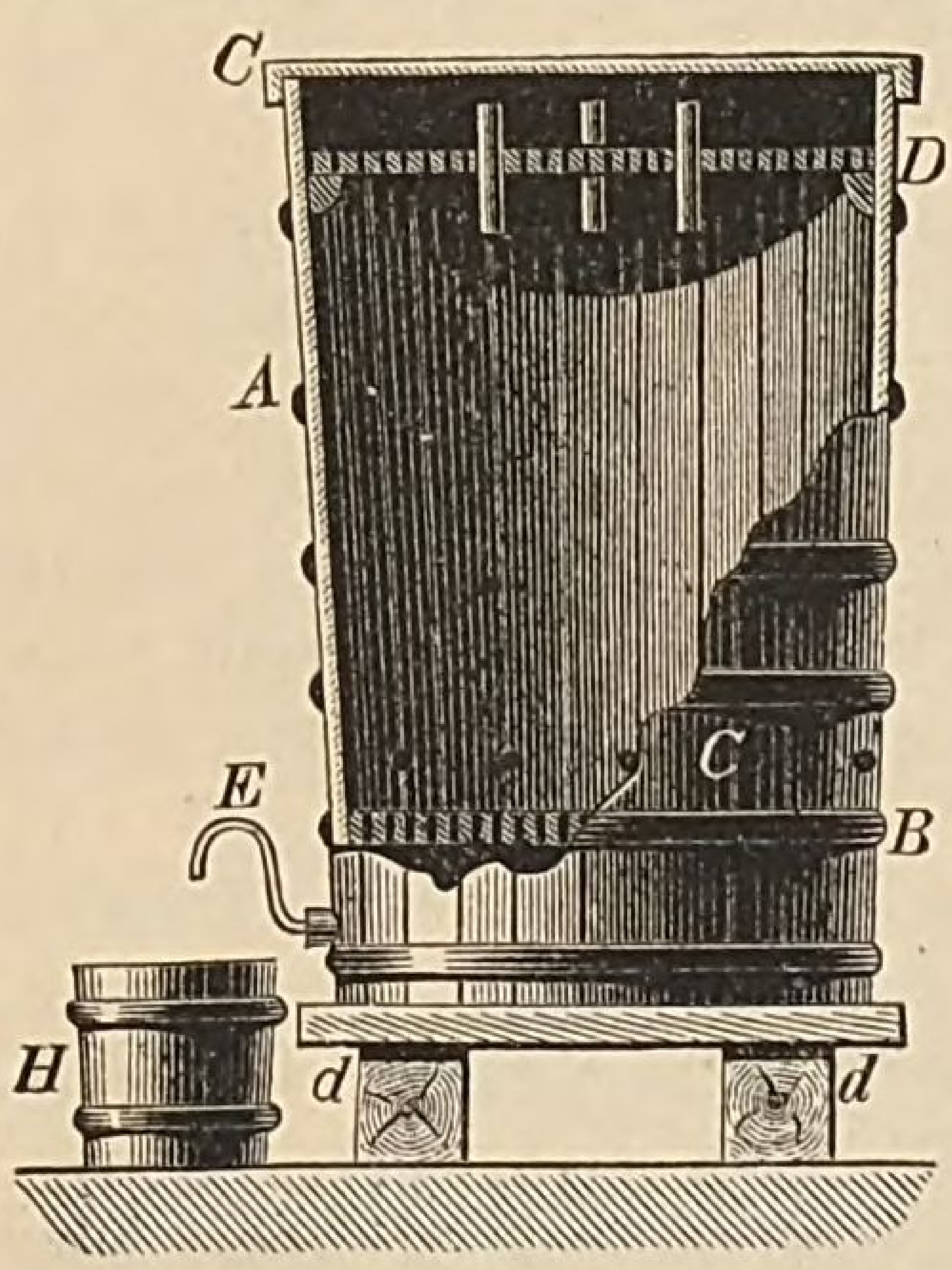


Fig 165.

Bei Beginn des Betriebes wird der Bilder durch Aufgiefsen von fertigem Essig angesäuert, bis die Flüssigkeit unten mit gleicher Stärke abläuft. Alsdann wird das „Essiggut“ aufgegeben, ein 6—10prozentiger Spiritus, mit 20 % fertigem Essig vermischt, oder mit Bier oder Malzauszug u. dergl., als Nährstoff für den Pilz. Das Aufgiefsen geschieht in genau geregelten Mengen zu bestimmten Zeiten, so dafs unten ein nur noch einige Zehntel Prozent Alkohol enthaltender Essig abläuft. In der Regel ist ein mehrmaliges Aufgiefsen auf

die Bilder erforderlich; man gießt den Ablauf von Bilder 1 auf Bilder 2, den von 2 auf Bilder 3, so daß jeder eine gleichbleibende Beschickung erhält. Sehr wichtig ist eine geregelte Luftzufuhr; zu wenig Luft oxydiert zu langsam, unter 15° gar nicht infolge von Erkältung des Bilders; zuviel beschleunigt die Oxydation, erzeugt viel Wärme, so daß viel Alkohol und Essigsäure durch Verdunstung verloren gehen. Theoretisch können aus 100 kg abs. Alkohol 130,4 kg Essigsäure entstehen; man verliert aber im Mittel 20 %, bei verdünntem Alkohol weniger, bei starkem mehr; bei hoher Temperatur können 40 % verloren gehen. Auch kann Aldehyd entstehen, welcher den Essig ungenießbar macht.

Der gewöhnliche Essig der Schnellessigfabriken hat eine Stärke von 4—6 % (Weinessig 6—10 %); ein wesentlich stärkerer läßt sich nicht durch Anwendung von stärkerem Alkohol erzeugen, weil der Essigpilz durch 10—12prozentigem Alkohol geschwächt bezw. getötet wird. Man stellt aber „doppelten“ und „dreifachen“ Essig, bis zu 12 % her, durch Vermischen des „einfachen“ mit neuem Alkohol und nochmaliges Aufgießen auf die Bilder. In 14prozentiger Essigsäure stirbt der Essigpilz ab.

Betriebsstörend sind die Essigaale (S. 490), welche oft in Massen auftreten; die Essigfliege in der Essigstube kann durch Verdunkeln bekämpft werden. Am häufigsten sind Störungen im Hochsommer und bei Gewitterschwüle. Manche Störungen und Eigentümlichkeiten des Vorganges sind noch unerklärt. Der Betrieb erfordert sehr viel Erfahrungen. Reinkulturen des Essigpilzes würden manche Schwierigkeiten beseitigen.

Rationeller als die Schützenbachschen Bilder sind die drehbaren Essigbilder nach Michaelis, welche zur Hälfte mit Hobelspänen beschickt, öfter hin- und herbewegt werden, so daß das Essiggut abwechselnd mit Luft und Spänen in Berührung kommt. Dieselben sind in Frankreich in vielen Fabriken eingeführt.

Erzeugnis. Der aus alkoholischen Flüssigkeiten erzeugte Essig wird nicht destilliert und enthält je nach Rohstoff verschiedene fremde Stoffe gelöst. Der Weinessig enthält Weinstein und die übrigen Extraktstoffe des Weins, auch Bouquetstoffe, welche ihn als Speiseessig besonders wertvoll machen; dazu neu gebildeten Essigäther. Obstessig enthält u. a. Äpfelsäure; Getreide- und Bieressig enthalten Dextrine und Peptone. Am wenigsten fremde Stoffe sind im Spritessig enthalten; Bouquetstoffe und Fuselöle gehen bei der Schnellessigfabrikation verloren. Man aromatisiert solchen Essig (und die Essigsäure aus Holz) häufig mit ätherischen Ölen oder durch Stehenlassen über Esdragon, Gewürznelken, Fenchel, Kümmel, Himbeeren etc., färbt ihn rot und macht ihn haltbar durch Filtrieren, Erhitzen und Absitzenlassen in geschlossenen Fässern oder durch Zusatz von Salicylsäure. Zuweilen ist er verfälscht durch freie Salz- oder Schwefelsäure.

Außer zu Speiseessig verwendet man Spritessig z. B. zur Herstellung von Bleiweiß (s. S. 497). Um reine Essigsäure daraus herzustellen, müßte er destilliert werden, was aber nicht geschieht, weil er dazu zu verdünnt und erheblich teurer ist als Holzessig. Zuweilen wird Spritessig dem Holzessig vorgezogen, weil ersterer ganz frei von Homologen der Essigsäure ist.

Farbstoffe.

Farbstoffe sind Stoffe, welche nur einen Teil der Strahlen des weifsen Lichtes reflektieren bezw. durchlassen, die anderen aber vernichten; erstere machen den Körper zu einem gefärbten. Die Farbe kann einfaches oder zusammengesetztes Licht sein; die blaue Farbe des Indigos besteht aus blauen und roten Strahlen, die des schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniaks aus Blau und Violett; das rote Kupferglas läfst nur rote Strahlen durch. Die Untersuchung des „Absorptionsspektrums" giebt wichtige Fingerzeige bei der Unterscheidung der Farbstoffe. Fig. 166 zeigt das Absorptionsspektrum für Kobaltglas nach „Vogel, Spektralanalyse"; Spalte 2 das des hellen, Spalte 3 das des dunkel gefärbten Kobaltglases; Spalte 1 und 4 stellen die Spektren von 2 bezw. 3 graphisch dar. Die senkrechten Linien G, F, b, E etc. sind die dunklen Linien des Sonnenspektrums.

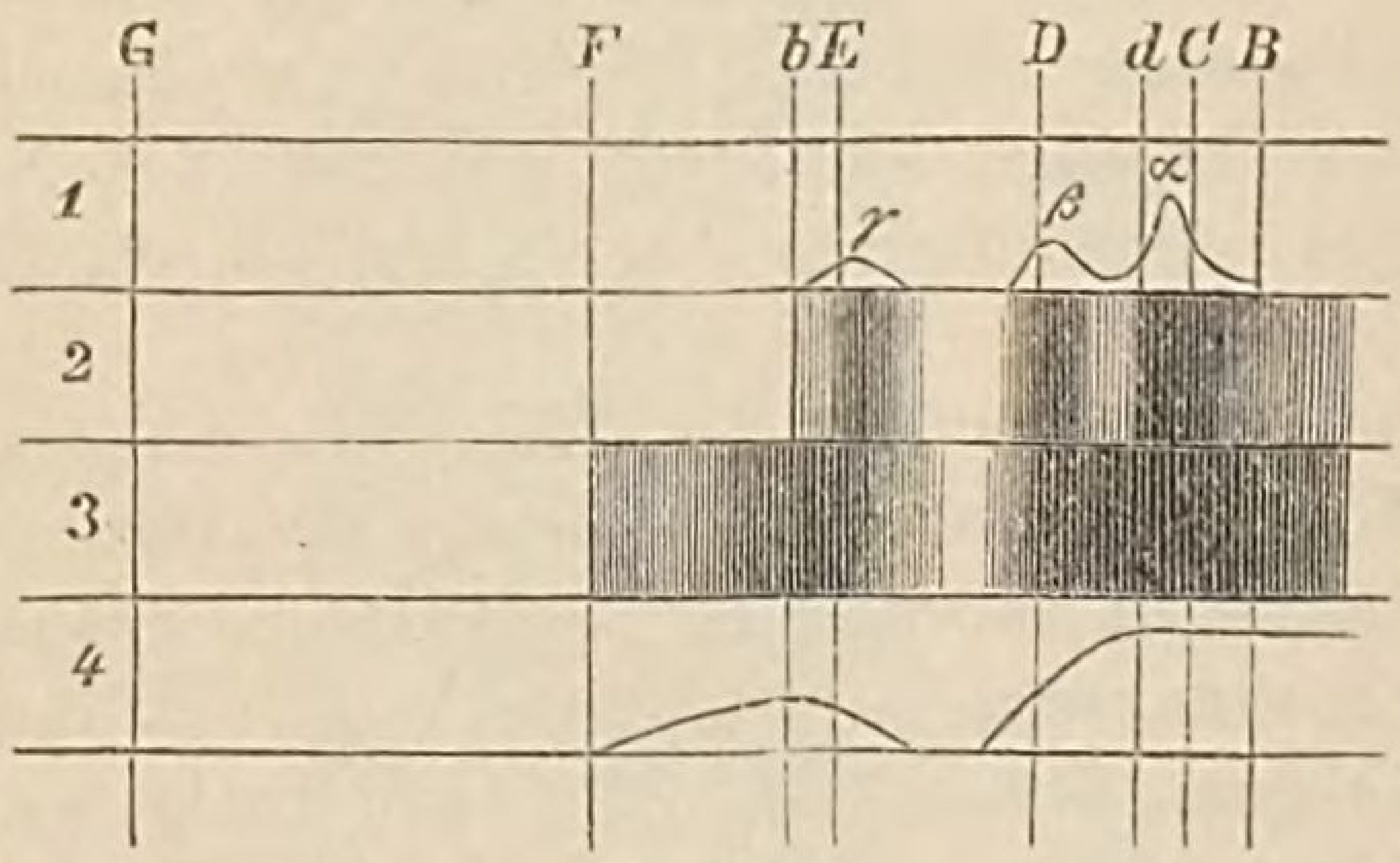


Fig. 166.

Die Farbe eines Farbstoffs ist abhängig von der Natur des auffallenden Lichtes; bei gelbem Kerzen- und bläulichem Bogenlicht erscheinen die meisten Farbstoffe anders gefärbt als im weifsen Sonnenlicht; durch rotes Kupferglas gesehen erscheinen alle Körper, welche nicht dasselbe Rot reflektieren, schwarz. Um bei elektrischem Bogenlicht färben zu können, mufs der Überschufs seiner blauen Strahlen durch gelbliches Glas kompensiert werden. Oft ist die von einem festen Stoff reflektierte Farbe von der durchgelassenen verschieden; Fuchsin, als Pulver rot, und krystallisiert sowohl wie gelöst rotes Licht durchlassend, reflektiert in Krystallen oder kompakten Massen grünes Licht. Ebenso reflektieren Corallin, Chrysoïdin, Methylviolett das Licht violett oder grün mit Metallglanz, Indigoblau erscheint in dichtem Zustande rot (Oberflächenfarbe). Manche Farbstoffe besitzen in Lösung eine ausgezeichnete Fluorescenz, welche sich auch auf die damit gefärbten Zeuge, namentlich Seide überträgt. Fluoresceïn, in Alkali gelöst, erscheint im durchfallenden Lichte braunrot durchsichtig, im auffallenden

grasgrün und undurchsichtig; Eosin ähnlich, aber schwächer. Ferner fluorescieren z. B. die Lösungen von Chlorophyll, Chininsulfat; manche Krystalle von Platindoppelcyaniden, Uranglas etc.

Fein pulverisiert, erscheinen alle gefärbten Stoffe heller gefärbt, da das Pulver viel weifses Licht mit reflektiert; durchsichtiges farbloses Glas ist als feines Pulver opak. Stoffe, welche nur unter gewissen physikalischen Bedingungen, z. B. infolge von Interferenz, gefärbt erscheinen, wie Perlmutter, gehören nicht zu den Farbstoffen.

Anwendung im allgemeinen.

Man unterscheidet Farbstoffe für Zeugfärberei und Zeugdruck, für Leder, Federn, Holz, für Papier- und Tapetendruck; ferner Maler- und Anstrichfarben; Farben für Lacke und Firnisse; für Seifen; für Öle, Stearin und Wachs; für Buch- und Steindruck; für Tinten; endlich Glas- und Porzellanfarben. Die Verwendung in der Zeugfärberei erfordert zunächst Löslichkeit in Wasser, damit sich die Zeugfaser mit der Lösnng tränken und durch die ganze Masse den Farbstoff anziehen kann; dazu sind namentlich die löslichen organischen Farbstoffe geeignet. Sollen unlösliche Farbstoffe in der Färberei verwendet werden, so werden sie vorher in lösliche Verbindungen übergeführt, wie Indigoblau, oder sie werden durch Fällung aus Lösungen erst auf der Faser niedergeschlagen, wie Berlinerblau. — Zum Zeugdruck dienen die meisten in der Zeugfärberei verwendeten Farbstoffe; es können aber auch ganz unlösliche, wie Ultramarin, mit Hilfe von Klebstoffen aufgeklebt werden.

Zur Papierfärberei und zum Tapetendruck dienen lösliche und unlösliche Farbstoffe; man färbt „im Zeug“, indem man den Farbstoff bereits im Holländer dem Papierbrei zumischt, oder man streicht oder druckt ihn auf das fertige Papier einseitig auf.

Zu Maler- und Anstrichfarben dienen in der Regel die in Wasser unlöslichen licht- und luftechten Mineralfarben, wie Zinnober, Eisenrot, Bleiweifs, ferner auch organische Lackfarben, wasserunlösliche Verbindungen organischer Farbstoffe mit Metalloxyden, wie Karminlack, d. i. die Thonerdeverbindung des Cochenillefarbstoffs. Da sie unlöslich sind, müssen sie aufs feinste gepulvert werden, um gleichmäfsig zu färben, durch Kugelmühlen (S. 151) oder nafslaufende Mahlgänge und nachfolgendes Schlämmen. Die Malerfarben werden, in der Regel mit Schwerspat, Kreide oder Gips gemengt, mit Öl, Wasser oder Leimwasser angerieben und darnach als Öl-, Wasser- und Leimfarben unterschieden. Sie dienen zur Kunst- und Dekorationsmalerei, zum Tünchen von Wänden, zu Ölanstrichen, für farbigen Stuck etc.; für Kalkwände müssen sie beständig gegen Ätzkalk sein. Für die Pastellmalerei verwendet man die Farbstoffe in trockenen Stiften.

Für Lacke und Firnisse sind nur die in Spiritus bezw. fetten Ölen löslichen Farbstoffe anwendbar, z. B. die basischen Anilinfarbstoffe; ähnlich für Stearin, Paraffin und Wachs, für welche die Zahl der guten löslichen und lichtechten Farbstoffe eine beschränkte ist. Die Farbstoffe für Seifen müssen alkaliecht sein; am gleichmäfsigsten färben die in der Seifenmasse löslichen Stoffe.

In eine ganz andere Rubrik gehören die Glas- und Porzellanfarben, die Oxyde von Schwermetallen, sowie einige regulinische Metalle, welche sich in schmelzenden Gläsern zu farbigen Silikaten, bezw. als Metalle mit Farbe lösen. Über diese Farbstoffe s. unter Glas- und Porzellan.

Für die technische Verwendung eines Farbstoffes ist seine Echtheit von wesentlicher Wichtigkeit. Die meisten Mineralfarben sind licht- und luftecht; das gleiche gilt aber nur für wenige organische Farbstoffe, wie Indigoblau und die meisten Anthracenfarbstoffe. Wasch- und seifenecht heifsen Zeugfarben, welche Waschen mit Wasser bezw. Seife vertragen; eine Färbung, welche gar nicht waschecht ist, ist wertlos. Säureecht ist ein Farbstoff, wenn er gegen verdünnte Säuren; laugenecht, wenn er gegen Sodalösung oder verdünnte Ätzalkalien; walkecht, wenn er gegen das „Walken“, d. h. Stampfen mit Seifen- und Sodalauge beständig ist. Nur sehr wenige Zeugfarben sind zugleich licht-, seifen- und säureecht, wie Indigoblau und Alizarinrot; diese wenigen sind deshalb den zwar sehr schönen, aber lichtempfindlichen Rosanilinfarbstoffen und Eosinen und den säureunechten Kongofarbstoffen an Wert sehr weit überlegen.

Wichtig ist ferner, ob der Farbstoff gesundheitsschädlich ist, oder nicht. Giftig sind die meisten Metallfarben, Bleiweifs, alle Kupferfarben etc., auch arsenhaltige Anilinfarben; selbst arsenfreies Fuchsin ist nicht ungefährlich, wenn in gröfseren Mengen genossen. Das deutsche Reichsgesetz verbietet zum Färben von Nahrungs- und Genufsmitteln alle Farbstoffe, welche Sb, As, Ba, Pb, Cd, Cr, Cu, Hg, U, Zn und Sn (ausgenommen die ganz unlöslichen SO_4Ba, Cr_2O_3, HgS), auch Gummigutt, Corallin und Pikrinsäure enthalten; ebenso auch für Kinderspielzeug. Für Tapeten, Möbelstoffe, Zimmeranstriche und Kleider sind alle arsenhaltigen Farbstoffe verboten u. s. f.

Einteilung. Man teilt die Farbstoffe, zur Beschreibung, am zweckmäfsigsten nach ihrer Herkunft bezw. Zusammensetzung ein, und zwar zumeist in die zwei Hauptgruppen: a) Mineralfarbstoffe und b) Organische Farbstoffe; beide können „natürliche“ oder „künstliche“ sein. Die natürlichen Mineralfarben heifsen auch Erdfarben; die künstlichen organischen Farbstoffe Teerfarben, weil sie fast sämtlich aus dem Steinkohlenteer hergestellt werden.

I. Mineralfarbstoffe.

Litt.: Gentele, Farbenfabrikation (Mineral- und Lackfarben) 1880.

Weifse.

Kreide, CO_3Ca, in der Natur reichlich vorhanden, wird durch Schlämmen gereinigt, kommt als Schlämmkreide, Wiener Kalk, Marmorweifs in den Handel und dient als Wasserfarbe. Für Ölfarbe ist sie allein nicht geeignet, weil sie schlecht deckt. — Seltener wendet man Gips, Kaolin und Talk als Farbstoffe an·

Bleiweifs, basisch-kohlensaures Blei. Die wichtigsten weifsen Farbstoffe für Ölanstrich und Ölmalerei sind Bleiweifs und Zinkweifs, ersteres schon im Altertum, letzteres erst seit wenigen Jahrzehnten als Farbstoff dargestellt. Man gewinnt Bleiweifs:

a) Nach dem holländischen Verfahren. Bleiplatten von 40 cm Länge, 10 cm Breite und 1—2 cm Dicke werden lose aufgerollt und auf Zapfen in irdene Töpfe gestellt, in denen sich unten Essig befindet. Die Töpfe werden, lose mit Deckel bedeckt, zu Reihen neben- und übereinander geschichtet und mit Pferdemist oder ausgelaugter Gerberlohe umgeben, in „Loogen". Die Essigsäure verdampft langsam, bildet zusammen mit Luftsauerstoff basische Bleiacetate, welche durch die bei der Verwesung der umgebenden Lohe etc. entstehende Kohlensäure in basisches Bleicarbonat umgewandelt werden; die frei gewordene Essigsäure erzeugt neues Acetat u. s. f. Nach mehreren Wochen sind die Bleiplatten mit einer dicken Kruste von Bleiweifs, „Bleikalk", bedeckt, oft ganz zerfressen; man klopft dieselbe mit der Hand ab, oder prefst besser zwischen kannelierten Holzwalzen aus, so dafs nichts von dem giftigen Staub eingeatmet wird.

b) Nach dem rationelleren und verbreiteteren deutschen Verfahren (Rheinland, Schlesien, Harz, Österreich) werden dünne Bleiplatten über Holzleisten dachförmig aufgehängt, in einem grofsen gemauerten Raume, „Dampflooge", in welchen von aufsen Essigdampf, durch Erwärmen von dünnem Essig in kupfernen Blasen, und Kohlensäure, durch Verbrennen von Koks, eingeführt werden. Nach 8—10 Wochen sind die Bleiplatten aufgezehrt und der Boden der Kammer ist mit Bleiweifs von zartem, „öligem" Griff bedeckt. Der Betrieb erfordert viel Umsicht; es mufs z. B. auch Wasser in richtiger Menge vorhanden sein, damit sich kein körniges Bleiweifs und kein gelbes oder rötliches Bleioxyd bildet. Vor dem Sammeln wird der Inhalt der Kammer mit Wasser bespritzt, um das Stäuben zu verhüten.

Holländisches sowohl wie deutsches Bleiweifs werden in Schlämmtrommeln sorgfältig abgeschlämmt; die Bleistückchen bleiben zurück, Bleiacetat löst sich; der feine Brei wird geschlämmt, das Feinste nur ausgewaschen; die körnigen Teile werden auf Nafsmühlen aufs feinste gemahlen. Zuletzt wird in Trockenstuben getrocknet und häufig gleich mit Leinöl verrieben. Alle diese Arbeiten sind unter möglichster Vermeidung des Stäubens und Einatmens (Exhaustoren, Mundschwämme) auszuführen.

c) Nach dem französischen oder nassen Verfahren wird Bleiglätte

in Essigsäure zu basischem Acetat gelöst (es lösen sich 3 Aeq. PbO und mehr in 1 Aeq. Säure) und in die klare Lösung CO_2 eingeleitet; neutrales Bleiacetat, je nach der Verdünnung mehr oder weniger PbO gelöst haltend, bleibt in Lösung, während die gröfsere Menge des PbO als Carbonat ausfällt. Man filtriert ab, löst in der Flüssigkeit wieder Bleiglätte auf, fällt wieder mit Kohlensäure u. s. f., so dafs mit wenig Essigsäure viel Carbonat hergestellt werden kann. Dieses wird gewaschen und getrocknet; Schlämmen und Mahlen ist nicht erforderlich.

Das nach dem nassen Verfahren gewonnene Bleiweifs besitzt weniger Deckkraft und erfordert mehr Öl zum Anreiben als das holländische und deutsche Bleiweifs, weil die letzteren basische Salze, bezw. mehr Bleihydroxyd enthalten, oder weil das französische krystallinischer ist. Gewöhnlich enthält Bleiweifs 84—87 % PbO, 11—15 % CO_2 und 1—2 % H_2O; es kommt als „Schieferweifs" (nicht gemahlenes holländisches), Kremser, Perl-, Kölner, Magdeburger etc. -Weifs in den Handel. Häufig wird es mit Schwerspat, auch mit Kreide, Gips, Thon vermischt, „gestreckt".

Pattinsons Bleiweifs, basisches Chlorblei, wird dargestellt durch Fällen einer heifsen Lösung von Chlorblei mit Kalkwasser; es ist weniger weifs, eignet sich aber für dunklere Ölfarbengemische und deckt gut.

Zinkweifs. Die Schattenseiten des Bleiweifs, sein Anlaufen durch H_2S und seine Giftigkeit haben zur Einführung des Zinkweifs geführt, welches aus Zinkoxyd bestehend, weniger giftig ist und mit H_2S nicht anläuft (ZnS ist weifs), sehr gut deckt, aber teurer ist als Bleiweifs. Man stellt es her durch Destillieren gerösteter Zinkblende über Koks — oder von metallischem Zink —, Verbrennen des entweichenden Zinkdampfes in einem erwärmten Luftstrom und Auffangen des Zinkoxyds in Kondensationskammern. Es braucht weder geschlämmt noch gemahlen zu werden. Bei Ölanstrichen giebt man in der Regel einen Grund von Bleiweifs und streicht Zinkweifs darüber. Auch für Papier- und Tapetendruck und zum Färben von Kautschukwaren wird es viel verwendet.

Blanc fixe, Permanentweifs, ist gefälltes Bariumsulfat. Der natürliche Schwerspat besitzt, auch noch so fein gemahlen, fast gar keine Deckkraft; auch das gefällte Bariumsulfat ist für Ölfarbe nicht gut geeignet, wohl aber für Wasserfarben, z. B. für Buntpapiere. Ein Gemenge von Bariumsulfat und Schwefelzink heifst Zinkolith, Lithopone; es wird durch Fällen von Zinksulfat- mit Bariumsulfidlösung hergestellt und viel verwendet, da es gut deckt und billig ist.

Rote und rotbraune Mineralfarben.

Zinnober, HgS. Ein schönes feuriges Rot besitzt der schon im Altertume geschätzte Zinnober, Cinnabaris, welcher sich in der Natur findet (Bergzinnober), meist aber künstlich hergestellt wird. Das auf nassem Wege unter gewöhnlichen Bedingungen gefällte HgS ist schwarz

und amorph; man erhält es in roter krystallinischer Form a) auf trockenem Wege (Idria, China) durch Mischen gleicher Atome Quecksilber und Schwefel in Rührtrommeln und Sublimieren der braunschwarzen Mischung aus gufseisernen Retorten; anfangs sublimiert Schwefel, später kommt roter Zinnober als faserig-krystallisches Sublimat, welches durch Pulverisieren und Behandeln mit verschiedenen Agentien, z. B. verdünnter Salpetersäure, an Feuer gewinnt. b) Auf nassem Wege. Z. B.: 300 Hg und 114 S werden innig verrieben und mit 75 KOH und 400 Wasser längere Zeit auf 50⁰ erwärmt; nach einigen Stunden geht das schwarze HgS plötzlich oder allmählich in die scharlachrote Modifikation über.

Zinnober dient als Malerfarbe, seltener zum Zeugdruck, zum Färben von Siegellack etc.; er ist nicht giftig. Sein Preis schwankt sehr, je nach Schönheit der Farbe. Er wird häufig verfälscht mit Mennige, Eisenrot und Ziegelmehl, welche nicht flüchtig sind; auch mit Eosin u. dgl., durch Schütteln mit Alkohol leicht nachweisbar. Deutschland führte 1890 200 t (Wert über 1 Mill. M.) mehr aus als ein.

Mennige, Minium der Alten, Bleioxyd-Superoxyd, $2PbO, PbO_2 = Pb_3O_4$, ist mehr orangerot und weniger feurig als Zinnober, aber viel billiger und geschätzt wegen grofser Deckkraft. Man gewinnt Mennige durch vorsichtiges Erhitzen von gelbem pulverigem Bleioxyd (Massicot, nicht aus der krystallinischen Bleiglätte), am besten aus dem bei der Nitritfabrikation abfallenden Oxyd (S. 127), auch von metallischem Blei, in Flammöfen bei Luftzutritt, unterhalb des Schmelzpunktes, bis zur gewünschten Färbung. Eine lebhafter gefärbte Orange-Mennige, Pariser Rot, entsteht durch vorsichtiges Erhitzen von Bleiweifs. Mennige dient viel als Ölfarbe zu Anstrichen, namentlich für Eisen gegen Rost, zu Ölkitten; ferner für Bleiglas, Glasuren und Schmelzgläser aller Art (s. Glas und Porzellan).

Eisenrot, Fe_2O_3. Eisenoxyd und -hydroxyd finden sich in den mannigfachsten Formen, mit Thon gemengt, als gelber, brauner und roter Ocker, rote Kreide, Rötel, Blutstein, Nürnberger Rot, Neapelrot, Eisenmennige, Polierrot etc. in der Natur, z. B. bei Regensburg, Passau, in Italien, von wo es gebrannt als Terra di Siena in den Handel kommt. Künstliches Eisenrot wird erhalten als Nebenprodukt bei der Gewinnung der rauchenden Schwefelsäure (z. B. auf Starcks Werken in Böhmen, S. 58, wo der Glührückstand der Eisensulfate, „Caput mortuum", durch Mahlen und Schlämmen zerkleinert und gereinigt wird; violette Nüancen erhält man durch Rösten des Rots mit NaCl. Oder man stellt, wie in England (Englisch Rot) und in Linden bei Hannover, Eisenrot als Hauptprodukt aus den, aus Kiesabbränden gewonnenen Eisensulfaten

durch Glühen in Muffelöfen her. Eisenrot dient zu billigen Anstrichen, als Wasser-, Leim- und Ölfarbe, für Eisen, Holz, Schiffe etc. Das natürliche Eisenrot dient auch zum Polieren von Spiegelglas (S. 214). Die Terra di Siena dient zum „Lasieren" von Holz; sie läfst, im Gegensatz zu den meisten übrigen Erdfarben, den Grund durchscheinen und wird als „Mahagonibraun" zur Imitierung des Mahagoniholzes benutzt.

Goldschwefel, Sb_2S_5, dient zum Färben und gleichzeitigem Vulkanisieren von Kautschuk. — Weniger in Gebrauch sind: Spiefsglanzzinnober, $2(Sb_2S_3)\ Sb_2O_3$; Jodzinnober, HgJ_2; Realgar, Arsenikrubin, As_2S_2.

Gelbe Mineralfarben.

Chromgelb, CrO_4Pb, neutrales Bleichromat. Man erhält es durch Fällung einer Lösung von Kaliumbichromat mit Bleiacetat oder -nitrat, oder auch durch Digerieren der Kaliumbichromatlösung mit Bleisulfat, dem Abfallprodukt der Zeugfärbereien, auch mit Chlorblei oder Bleiweifs. Je nach Temperatur und Konzentration der Lösungen erhält man verschiedene Nüancen dieses hochgeschätzten, feurig gelben Farbstoffs, von schwefel- bis orangegelb; das bei Gegenwart von Bleisulfat gefällte Gelb ist das reinste und giebt mit Berlinerblau ein reines Grün (Seidengrün). Man verwendet Chromgelb zum Glasfärben, in der Malerei, für Siegellack, für Buntpapier-, Tapeten- und Buchdruck und sehr ausgedehnt im Zeugdruck. Es kommt als Pariser, Leipziger, Zwickauer etc. Gelb, als Kaiser-, Citronen-, Neapelgelb in den Handel. — Chromrot, Chromzinnober ist krystallinisches basisches Bleichromat, $CrO_4Pb,\ Pb(OH)_2$, welches man durch Zusatz von konzentrirter Natronlauge oder Kalkmilch bei der Füllung des Gelbs bei Siedehitze erhält.

Zinkgelb, chromsaurer Zink in Verbindung mit Kaliumchromat, von geringerer Deckkraft als Bleichromat, wird meist aus Zinkweifs mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat dargestellt. Es wird namentlich für Grüne verwendet. — Cadmiumgelb, CdS, ist ein schön gelber, für Öl- und Aquarellmalerei und Toilettenseifen sehr geschätzter, aber teurer Farbstoff, schwärzt sich nicht mit H_2S wie Chromgelb. — Kasseler Gelb, Mineralgelb, ist ein Bleioxychlorid, $3PbO,\ PbCl_2$, auf trockenem Wege, z. B. durch Schmelzen von Bleioxyd mit Chlorammonium, auch auf nassem Wege darzustellen. Neapelgelb ist wesentlich Bleiantimoniat; Auripigment, Operment, Schwefelarsen, As_2S_3; Kobaltgelb ist salpetrigsaures Kobaltoxyd-Kali.

Musivgold, SnS_2, wird durch Erhitzen von Zinnfeile mit Quecksilber, Schwefel und Chlorammonium gewonnen; Chlorammonium und Schwefelquecksilber entweichen, Musivgold bleibt in goldgelben metallglänzenden Schüppchen zurück. Man verwendet es viel zu unechten Vergoldungen und zum Bronzieren von Metallgeräten und Schmucksachen, von Holz, für Papier, auch für Zeugdruck. — Für den gleichen Zweck dienen auch in grofsem Umfange die Bronzefarben, welche von Fürth

und Nürnberg aus in den Handel kommen, die Abfälle der Metallschlägereien, welche mit Öl angerieben in eisernen Pfannen erhitzt werden. Dabei entstehen die mannigfachen „Anlauffarben", Gelb, Rot, Braun, Violett, durch oberflächliche Oxydation des Metalls.

Blaue und grüne Mineralfarben.

Die wichtigsten blauen Mineralfarben: Ultramarin, Berlinerblau und Smalte sind schon früher besprochen (S. 137, 294 u. 220).

Kupferfarben. In der Natur findet sich das blaue Mineral Kupferlasur, Bergblau $2CuCO_3$, $Cu(OH)_2$, und der grüne Malachit, Berggrün, $CuCO_3$, $Cu(OH)_2$, beides basische Kupfercarbonate. Man gewinnt die Farbstoffe durch Mahlen der reinsten Stücke und Schlämmen und verwendet sie für Leim- und Wasserfarben in der Zimmermalerei. Beide werden auch künstlich hergestellt, letzteres z. B. durch Fällen von Kupfervitriol- mit Sodalösung, der Niederschlag ist das Braunschweiger Grün. Auch grüne Kupferoxychloride gehen unter diesem Namen.

Seit 70 Jahren werden verschiedene Kupferhydroxyde als Bremer Blau und Bremer Grün fabriziert. Kupfervitriol und Kochsalz, beide vollkommen eisenfrei, werden in Lösung mit Kupferplatten mehrere Monate hingestellt, wodurch Kupferchlorür, darauf ein grüner Niederschlag von Kupferoxychlorid entsteht. Dieser Niederschlag wird gesammelt, gewaschen, mit wenig Salzsäure übergossen, so daſs nur ein Teil gelöst wird, und die Masse mit Natronlauge übersättigt. Unter bestimmten Bedingungen entsteht ein schön hellblauer, sehr voluminöser Niederschlag von Kupferhydroxyd, dessen Farbe blau mit grünlichem Stich, frei vom Rot des Ultramarins ist, welcher voluminöser und beständiger ist, als das aus Kupfervitriol und Natronlauge gefällte Hydroxyd. Bremer Blau ist eine geschätzte Wasser- und Leimfarbe für Anstriche, kalkbeständig. Mit Öl angerieben, wird es nach kurzer Zeit grün, durch Bildung von fettsaurem Kupfer; dies Bremer Grün wird als Ölfarbe für Coulissen und Dächer verwendet.

Grünspan. Man unterscheidet neutralen (krystallisierten, destillierten) Grünspan, d. i. neutrales essigsaures Kupferoxyd, $(CH_3\text{-}COO)_2Cu + H_2O$, welches grün ist, und verschiedene basische Grünspane, welche blau bis blaugrün gefärbt und in Wasser meist unlöslich sind. Ein basischer blauer französischer Grünspan wird aus vergorenen und sauer gewordenen Weintrestern hergestellt, indem man diese mit Kupferplatten geschichtet sich selbst überläſst. Der Grünspan wird von Zeit zu Zeit von den Kupferblechen abgeklopft; er hat z. B. die Zusammensetzung $(CH_3\text{-}COO)_2Cu + Cu(OH)_2 + aq$. Mit Wasser gewaschen, geht er in grüne basischere Salze über, indem sich neutrales Salz auflöst. — Die blauen und grünen Grünspane werden als Öl- und Wasserfarben verwendet. Die schönste Kupferfarbe ist das feuerige

Schweinfurter Grün, eine Doppelverbindung von essigsaurem und arsenigsaurem Kupfer, $(CH_3\text{-}COO)_2Cu + As_2O_6Cu_3$. Mischt man siedende Lösungen von Kupfervitriol und arsenigsaurem Natron, so entsteht ein schmutziggrüner Niederschlag von arsenigsaurem Kupfer (Scheeles Grün); setzt man dann etwas Essigsäure hinzu und läfst stehen, so geht der Niederschlag allmählich, von einem Punkte aus, in krystallinisches smaragdgrünes Schweinfurter Grün über, dessen Feuer um so schöner ist, je gröfser die Kryställchen sind. Der Farbstoff ist in Wasser unlöslich, in Säuren langsam löslich, licht- und luftecht; er fand früher in der Wasser- und Ölmalerei, für Tapeten, Rouleaux, Teppiche etc. sehr ausgedehnte Verwendung, ist aber jetzt, wie arsenhaltige Farbstoffe überhaupt, wegen seiner grofsen Giftigkeit für die meisten Verwendungen verboten, namentlich auch für Tapeten, weil aus Arseniger Säure durch faulenden Kleister, in feuchten Räumen, Arsenwasserstoff entsteht.

Kasselmanns Grün, $SO_4Cu, 3Cu(OH)_2, 4H_2O$; Genteles Grün, Zinnsaures Kupfer; Ölblau, CuS, mit Öl angerieben, sind seltener in Gebrauch. Das antike Pompejanisch-Blau ist ein Kalk-Kupfer-Silicat.

Chromgrün, Cr_2O_3, besitzt eine schön grüne Farbe. Das reine Oxyd, durch Glühen von Kaliumbichromat mit Schwefel und Auslaugen, oder durch Glühen von Quecksilberoxydulchromat gewonnen, dient namentlich zum Färben von Glas und Porzellan. Eine viel angewandte Druckfarbe, für Papier, Banknoten und Zeugdruck, ist das durchaus lichtechte Guignets Grün, ein etwas Borsäure enthaltendes Chromoxyd, durch mäfsiges Glühen von Kaliumbichromat mit krystallisierter Borsäure und nachheriges Auslaugen gewonnen; die Borsäure geht zum Teil beim Glühen mit Wasserdämpfen fort, zum Teil wird sie mit dem Kali ausgewaschen, und es bleibt nur wenig Borsäure beim Chromoxyd zurück.

Braune Mineralfarben.

Braune Töne besitzen die Manganoxyde, für sich oder gemengt mit Eisenoxyd. Eine natürliche braune Erdfarbe ist die türkische, sizilianische und cyprische Umbra, ein Gemenge von Thonerde-, Eisen- und Manganhydroxyden. Künstliches Manganbraun, Bister, Mn_3O_4, erhält man durch Behandeln von gefällten Mangancarbonat mit Chlorkalklösung.

Die zu Wasser- und Ölfarben verwendete Kölnische Umbra, Kasseler oder Kölner Braun ist eine erdige Braunkohle.

Schwarz. Der natürliche Graphit, Wasserblei, dient als Ofenschwärze und Eisenanstrich. Tusche, Drucker-, Lithographenschwärze, Lackschwarz etc. bestehen aus Rufs, fein verteiltem Kohlenstoff; auch Reben- und Elfenbeinschwarz, Knochenkohle u. dgl. S. auch S. 286.

II. Organische Farbstoffe.

A. Natürliche organische Farbstoffe.

Die organischen Farbstoffe, welche vom Pflanzen- und Tierreich fertig gebildet geliefert werden, haben seit Jahrhunderten, einige seit Jahrtausenden, namentlich für die Zeugfärberei Verwendung gefunden. Im Gegensatz zu den meisten Mineralfarben in Wasser löslich, haben sie mehr oder weniger ausgeprägt die Fähigkeit, sich mit der Zeugfaser unmittelbar zu verbinden. Viele dieser Stoffe sind an sich noch keine Farbstoffe, sondern sie werden, wie Alizarin und der Blauholzfarbstoff, erst zu solchen durch Verbindung mit einer Base, wie Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd, Zinnoxyd u. a. Diese gefärbten Metallverbindungen, z. B. die rote Alizarinthonerde, heifsen Lacke, und die betreffenden Metallsalze Beizen.

Die Verwendung der natürlichen organischen Farbstoffe für Zeugfärberei und Zeugdruck hat seit den letzten 20 Jahren infolge der Herstellung der künstlichen organischen Farbstoffe sehr abgenommen; doch besitzen einige, namentlich Indigo und Blauholz, noch immer eine ganz hervorragende Bedeutung. Die Lacke, Verbindungen mit Thonerde, und die Mischungen mit Kreide, Gips, Stärke, Thon etc. werden auch als Maler- und Anstrichfarben, sowie im Buchdruck (Buntdruck) verwendet.

Indigo. Der Indigo ist der älteste bekannte organische Farbstoff. Plinius und Dioscorides erwähnen einen blauen, aus Indien stammenden Farbstoff *ἰνδικον*; den arabischen Chemikern war er als „Nil“, „indium“ bekannt (indisch nila = blau, spanisch añil); Marco Polo im 13. Jahrhundert beschreibt die Zubereitung des Indigos in Indien. Früher nur als Malerfarbe verwendet, wird Indigo seit Anfang des 16. Jahrhunderts in Europa in der Färberei benutzt (vgl. S. 535). Heute kommen jährlich etwa 8000 t, namentlich aus Ostindien (Bengalen), weniger aus Zentralamerika, im Werte von 80 Mill. Mk. in den Handel. Deutschland verbraucht jährlich etwa 1000 t Indigo, seit 1891 scheint der Verbrauch etwas abzunehmen.

Der Indigo stammt aus *Indigofera tinctoria*, einem 1—1$^1/_2$ m hohen Strauch, und anderen Indigoferaarten, welche etwa 0,2 % Farbstoff liefern; ferner aus dem Waid, *Isatis tinctoria*, welcher, in Thüringen und Frankreich kultiviert, sehr viel ärmer an Farbstoff ist und nicht mehr auf Farbstoff verarbeitet wird. Beide Pflanzen enthalten nicht den fertig gebildeten Indigo, sondern das Glycosid Indican, $C_{26}H_{31}NO_{17}$, welches durch Säuren in Indigblau, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, und eine Zuckerart Indiglucin, $C_6H_{10}O_6$(?), zerlegt wird. Die Gewinnung des Farbstoffs geschieht durch Gärungsprozesse, durch welche Indican ebenfalls zerlegt, aber gleichzeitig der Zucker zerstört und das Indigblau zu einer löslichen

Verbindung, vielleicht Indigweifs, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, reduziert wird; Indigweifs, welches immer bei Reduktion des Blau bei Gegenwart einer Base entsteht, oxydiert sich an der Luft wieder zu unlöslichem Indigblau.

In Bengalen besitzen die sog. Faktoreien oder Indigoterien zwei Reihen von je 15 bis 20 gemauerten Kufen oder Küpen, die eine Reihe liegt terrassenförmig über der anderen. Der kurz vor der Blüte dicht über dem Boden abgeschnittene Indigostrauch wird mit Wasser in die obere Kufenreihe gebracht, die Sträucher werden dicht geschichtet und ganz mit Wasser bedeckt. Nach kurzer Zeit tritt eine Gärung ein, durch Geruch und beträchtliche Temperatursteigerung wahrnehmbar, wobei der Farbstoff als Indigweifs (?) in Lösung geht; durch Zusatz von Ammoniak oder Kalkmilch und Erwärmen wird die Ausbeute erhöht. Die Gärung dauert je nach Temperatur 6—15 Stunden; nach Beendigung derselben wird die grünlich-gelbe Lösung in die tiefer gelegenen Schlagkufen abgezogen und hier durch Schlagen mit Bambusstäben 2—3 Stunden lang, bis zum Erkalten, innig mit Luft in Berührung gebracht. Der Indigo fällt aus und setzt sich zu Boden. Nach dem Absitzen wird die Flüssigkeit fortgelassen und der Indigo öfter mit Wasser gewaschen und ausgekocht. Der Brei wird dann auf Filter gebracht und die abgetropfte Masse vorsichtig in kleine, vielfach durchlöcherte, mit Baumwollenzeug ausgelegte Holzkästen geprefst, in welchen sie in besonderen Gebäuden, geschützt vor den direkten Sonnenstrahlen, getrocknet werden. Eine Kufe liefert 16—30 kg Indigo. — Seltener, im Süden Ostindiens, werden nur die Blätter mit Wasser ausgezogen, welche bis 2 % Farbstoff liefern.

Aus Waid wird kein Blau mehr isoliert; gewöhnlich kommen die Blätter gequetscht, vergoren und zu Ballen geformt, als „Kugelwaid“ in den Handel; sie dienen bei der Herstellung der Waidküpe als Zusatz zum Indigo.

Der Indigo kommt in tiefblauen Brocken in den Handel, von mattem erdigem Bruch, beim Reiben einen roten Strich gebend. Die besten Sorten sind Bengal-, Java-, und Guatemala-Indigo; der Bengal-Indigo wird versandt in Holzkisten von 140—150 kg. Der Gehalt des käuflichen Indigos an reinem Indigblau schwankt zwischen 20—90 %, er beträgt gewöhnlich 40—50 %, bei den besseren Sorten 75 %. Daneben enthält Indigo noch Indirubin, dem Indigblau sehr ähnlich und damit isomer, in Alkohol und Eisessig löslich; Indigrot, vielleicht mit Indirubin identisch; Indigbraun, in Alkalien löslich, und Indigleim, in Säuren löslich; dazu 4—10 % Asche und Wasser. Den Wert des Indigos bestimmt sein Gehalt an Indigblau und Indirubin (Indigrot); eine einfache zuverlässige Wertbestimmung giebt es leider nicht, am sichersten für die praktische Verwendung ist eine Probefärbung.

Chemisch reines Indigblau, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, gewinnt man nach dem Küpenverfahren, durch Reduktion des käuflichen Farbstoffs und Wiederausfällen durch Luft. 125 g fein gepulverter Indigo und 125 g Stärkezucker werden in einer 6 l fassenden Flasche mit heifsem 75prozentigen Alkohol übergossen, dann werden 200 g einer gesättigten alkoholischen

Natronlauge hinzugefügt, die Flasche wird mit heifsem Weingeist aufgefüllt und längere Zeit hingestellt. Die rotgelbe Lösung von Indigweifs-Natron wird nachher klar abgezogen und an die Luft gestellt. Das amorph oder feinkrystallinisch abgeschiedene Indigblau ist nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser ziemlich rein.

Indigblau ist ein geschmack- und geruchloses Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Säuren und Alkalien, wenig löslich in Chloroform, Eisessig, Terpentinöl und Anilin, woraus es in Nädelchen krystallisiert. Beim vorsichtigen Erhitzen ist es zum Teil unzersetzt flüchtig zu purpurrotem Dampf, welcher sich zu roten Nadeln verdichtet. Konzentrierte Schwefelsäure, besser rauchende, löst Indigblau zu Indigblaumono- und -Disulfosäure, $C_{16}H_8N_2O_2\ (SO_2\text{-}OH)_2$, mit tiefblauer Farbe; das Natronsalz der letzteren kommt als Indigkarmin, Sächsisch Blau, blauer Karmin in den Handel. Man gewinnt es durch Neutralisieren der wässrigen Lösung der mit Schwefelsäure gemengten Sulfosäure mit kohlensaurem Natron; das indigblausulfosaure Natron, in reinem Wasser löslich, wird durch Natriumsulfat oder andere Salze aus der Lösung als blaues Pulver ausgefällt. — Über das Färben mit Indigblau s. unter Färberei.

Künstlicher Indigo. Die künstliche Darstellung des Indigblaues gelang zuerst Baeyer 1878 durch Reduktion des Isatinchlorids. Das Isatin, $C_8H_5NO_2$, das erste Oxydationsprodukt des Indigblaues, stellte er synthetisch dar und erkannte dasselbe als das innere Anhydrid der Orthoamidobenzoylcarbonsäure. $C_6H_4{<}{}^{NH}_{CO}{>}CO$ $\left(\text{oder } C_6H_4{<}{}^{N}_{CO}{>}C\text{-}OH?\right)$. Von technischer Bedeutung schien folgende im Jahre 1880 gefundene Synthese zu werden. Zimtsäure wird nitriert, es entstehen Ortho- und Paranitrozimtsäure, erstere vorwiegend; erstere wird in das Dibromid, das Dibromid durch Natronlauge in Orthonitrophenylpropiolsäure umgewandelt:

$$C_6H_4{<}{}^{NO_2}_{CHBr\text{-}CHBr\text{-}COOH} \quad = \quad C_6H_4{<}{}^{NO_2}_{C\equiv C\text{-}COOH} + 2HBr.$$

O-Nitro-Zimtsäuredibromid. O-Nitro-Phenylpropiolsäure.

Orthonitrophenylpropiolsäure zerfällt, mit Natronlauge erhitzt, unter Umlagerung der Atome in Isatin und Kohlensäure:

$$C_6H_4{<}{}^{NO_2}_{C\equiv C\text{-}COOH} \quad = \quad C_8H_5NO_2 + CO_2;$$

bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Reduktionsmittels, z. B. von Dextrose oder xanthogensaurem Kali, bei Vermeidung eines Überschusses, geht Isatin im status nascens in Indigblau über, welches sich in blauen Kryställchen aus der farblosen Lösung abscheidet. Obgleich die Synthese der Zimtsäure aus Benzalchlorid $C_6H_5\text{-}CHCl_2$ (aus Toluol) sehr vereinfacht ist, sind die Preise derselben doch noch zu hoch, auch ist die Bildung der für die Indigblausynthese wertlosen Paranitrozimtsäure nicht zu vermeiden, so dafs der nach dieser Methode versuchsweise im Grofsen hergestellte künstliche Indigo noch etwa das Doppelte von dem des natürlichen kostete. Nur für Indigo-Zeugdruck werden kleine

Mengen Indigo nach diesem Verfahren künstlich unmittelbar auf der Faser erzeugt.

Noch weniger technisch zu verwenden sind die anderen von Baeyer und seinen Schülern aufgefundenen Synthesen, z. B. die sehr glatte aus Orthonitrobenzaldehyd und Aceton, welche sich mit Natronlauge glatt umsetzen nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown CHO\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3\diagdown \\ CH_3\diagup\end{matrix}CO = C_{16}H_{10}N_2O_2 + C_2H_4O_2 + H_2O.$$

O-Nitrobenzaldehyd. Aceton. Indigblau. Essigsäure.

Orthonitrobenzaldehyd ist im Grofsen nicht zu beschaffen. Baeyer hat für Indigblau verschiedene Strukturformeln aufgestellt, zuletzt diese:

$$C_6H_4 - CO - C{=}C - CO - C_6H_4.$$
$$\diagdown NH \diagup \qquad \diagdown HN \diagup$$

Die Frage nach der chemischen Konstitution ist noch nicht spruchreif.

Heumann stellt Indigo künstlich aus Phenylglycocoll $C_6H_5 - NH - CH_2 - COOH$ durch Schmelzen mit Ätznatron her. Das zunächst entstehende Anhydrid C_8H_7NO geht durch Oxydation an der Luft in Indigblau über. Auch diese Synthese ist einstweilen noch zu teuer.

Blauholz, Campêcheholz ist das Kernholz von *Haematoxylon campêchianum* Mittelamerikas, braunrot, nach Veilchen riechend. Es kommt in grofsen Scheiten in den Handel, auch in Form von Spänen und Extrakten; letztere werden durch Ausziehen mit Wasser bei möglichstem Luftabschlusse und Eindampfen in Vacuumapparaten hergestellt.

Der rötliche Blauholzauszug enthält Hämatoxylin, $C_{16}H_{14}O_6$, eine in reinem Zustande farblose krystallisierende Verbindung vom Charakter des Hydrochinons. Sie ist sehr leicht oxydierbar, schon für sich an der Luft, wobei sie sich rötlich färbt, leichter bei Gegenwart von Basen, namentlich von Ammoniak; sie oxydiert sich zu Hämateïn, $C_{16}H_{12}O_6$, dem eigentlichen Farbstoff des Blauholzes, welches mit Basen gefärbte Lacke bildet, z. B. mit Thonerde einen blauvioletten, mit Kupferoxyd einen blauen, mit Eisen und Chrom schwarze. Die mit Blauholz erzeugten Farben bestehen wesentlich aus diesen Hämateïnlacken; doch auch die Hämatoxylinsalze sind zum Teil gefärbt. Einen sehr lichtechten „Indigoersatz“ (Noir réduit) erhält man durch Oxydation des Hämateïns mit $Cr_2O_7K_2$ und nachheriges Behandeln mit Natriumbisulfit.

Man färbt mit dem geraspelten Holz, welches man, um Hämateïn zu bilden, einen schwachen Fermentationsprozefs durch Besprengen mit Wasser, Schichten zu Haufen und Umschaufeln durchmachen läfst. Die durch Oxydation mehr oder weniger veränderten Extrakte geben etwas andere Farben; bei ihrer Herstellung mufs Luftzutritt möglichst vermieden werden. Blauholz dient für dunkles Blau und namentlich für Schwarz auf Wolle (s. Färberei). Der Verbrauch an Blauholz ist sehr bedeutend; Europa verbrauchte Farbhölzer überhaupt 1888 191000 t; Deutschland 1890 52000 t im Werte von 7,8 Mill. Mk., davon 42000 t Blauholz, aufserdem 4100 t

Farbholzextrakte für 2,4 Mill. Mk. Erst in neuester Zeit machen einige künstliche Farbstoffe, z. B. Naphtolschwarz dem Blauholz Konkurrenz.

Rote Farbstoffe.

Rotholz, Brasilienholz, das Holz verschiedener Caesalpinaceen, kommt aus Fernambuk, Bahia, Lima, auch aus Japan in den Handel, wie Blauholz, rötlich gefärbt. Es enthält farbloses Brasilin, $C_{16}H_{14}O_5$, dem Hämatoxylin chemisch sehr ähnlich, in Alkalien mit roter Farbe löslich, dies oxydiert sich an der Luft zu Brasileïn, $C_{16}H_{12}O_5$, welches mit Thonerde einen bläulich-roten, mit Chrom einen graubraunen Lack bildet. Das Rot ist dem Alizarinrot ähnlich, aber viel weniger echt, es ist durch die künstlichen Farbstoffe sehr zurückgedrängt. Man benutzt das Holz sowohl wie die daraus gewonnenen Extrakte, namentlich als Zusatz beim Färben mit Blauholz für Braun, für Papierdruck, für rote Tinte etc. Ähnlich dem Rotholz färbt Sandelholz, Gabanholz, Camwood, vom Sandelbaum Ostindiens, welches Santalin, $C_{15}H_{14}O_5$, enthält; sein alkoholischer Extrakt dient auch zum Färben von Lackfirnissen und Tinkturen.

Krapp. Der Krapp und die Krappfarbstoffe sind durch das künstliche Alizarin fast ganz verdrängt. Schon im Altertume bekannt, verbreitete sich die Kultur des Krapp vom Orient aus im 17. Jahrhundert nach Frankreich und gelangte hier namentlich in der Umgegend von Avignon, auch im Elsafs, seit der Revolution zu grofser Blüte, ist aber seit 1869 bis auf einen geringen Rest eingegangen. Der Wert der Krappausfuhr aus Frankreich betrug 1868 31 Mill. Frcs., 1876 4,6 Mill.

Der Krapp, Färberröte, *Garance, Rubia tinctorum*, ein 1 m hoher Strauch, enthält in seinen Wurzeln mehrere Glycoside: Rubian, Rubiansäure, Ruberythrinsäure, $C_{26}H_{28}O_{14}$, aus denen durch Gärungsvorgänge oder durch Behandeln mit verdünnten Säuren neben anderen gefärbten Stoffen die als Farbstoffe wertvollen: Alizarin, $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ und Purpurin, $C_{14}H_5O_2(OH)_3$ abgeschieden werden, identisch mit den künstlich dargestellten Di- und Trioxyanthrachinon; z. B. $C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = C_{14}H_6O_2(OH)_2 + 2C_6H_{12}O_6$ (s. S. 530). Es kommen in den Handel: Geschälter Krapp, Garance robée, die Krappwurzeln von Schale und Unreinigkeiten getrennt und gemahlen; nicht geschälter Krapp (G. non robée); extrafeiner Paludkrapp, aus den früheren Sümpfen von Avignon stammend; Lizari, Alizari, der orientalische nicht zerkleinerte Krapp; Krappblumen oder Garancine, wesentlich aus Alizarin und Purpurin bestehend. Früher wurde der aus dem Rubian als Nebenprodukt abfallende Zucker häufig auf Krappspiritus verarbeitet. Krapp findet noch Anwendung in der Wollfärberei, weniger zum Baumwolldruck, wo künstliches Alizarin ganz an dessen Stelle getreten ist.

Flechtenfarbstoffe. Manche Flechten der Mittelmeerküsten, von den Canarien, Zanzibar, Madagascar, z. B. *Roccella tinctoria, R. fuciformis, Lecanora,* liefern den heute noch wichtigen Farbstoff Orseille. Die in den Flechten enthaltenen Flechtensäure: Lecanorasäure, $C_{16}H_{14}O_7$, Erythrinsäure (Erythrin), $C_{20}H_{22}O_{10}$, d. i. zweifach orsellinsaures Erythrit, $C_4H_6{(OH)_2 \atop (O_2-C_8H_7O_3)_2}$; Evernsäure, Usninsäure u. a., geben mit Basen behandelt, als Spaltungsprodukt

Orsellinsäure, $C_6H_2(CH_3)(OH)_2COOH$, und weiter Orcin, $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$, [bezw. Betaorcin, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)OH$]; das Orcin geht mit Ammoniak und Luft langsam in violett färbendes Orceïn, $C_{28}H_{24}N_2O_7$, über.

Die Verarbeitung der Rocellen, „Krautorseille", mit etwa 12% Erythrin wird in Frankreich und England, in Deutschland nur noch in einer Fabrik (Peters in Chemnitz) betrieben. Man übergiefst sie, ganz oder zerkleinert, in lose bedeckten Eisenkästen mit Rührwerk mit Ammoniak (früher gefaultem Harn und Kalk) und läfst unter Rühren Ammoniak und Luft mehrere Wochen einwirken. Je nach Dauer der Einwirkung, Temperatur etc. fällt der Farbstoff mehr rot- oder blauviolett aus. Man bringt die ganze Masse in Teichform in den Handel, oder häufiger den wässrigen Auszug, im Vacuum eingedampft, als Orseillekarmin, Pourpre français; der Farbstoff löst sich in Alkalien mit violetter Farbe und wird durch Säure rot gefärbt; mit Erdalkalien und Schwermetallen bildet er gefärbte Lacke. — Ein ähnliches Präparat, aus schottischen Flechten stammend, ist der Persio, auch Cudbear. — Orseille fand früher eine sehr ausgedehnte Anwendung in der Wollfärberei, jetzt ist sie zum Teil durch Azofarbstoffe verdrängt.

Lakmus. Dieselben Flechten liefern, mit Pottasche und Ammoniak unter etwas anderen Bedingungen der Luft ausgesetzt, den Lakmusfarbstoff, einen rot gefärbten sauren Stoff, welcher mit Alkalien blaue Salze bildet. Es kommt in blauen Würfeln, die wesentlich aus Kreide oder Gips bestehen, in den Handel. Es wird nicht zur Zeugfärberei verwendet.

Saflor, die getrockneten Blumenblätter von *Carthamus tinctorius*, Färberdistel aus Ägypten, Spanien und Ostindien, enthält Carthamin, $C_{14}H_{16}O_7$, eine schwache Säure, welche rosa färbt und früher namentlich für Seide verwendet wurde. Die Farbe ist sehr lichtempfindlich. — Safran, die Blütennarben von *crocus sativus*, enthält ein gelbes Glycosid, welches das rot färbende Crocin abspaltet. — Carotin, $C_{26}H_{38}$, der gelbrote Farbstoff der Mohrrübe, merkwürdigerweise ein Kohlenwasserstoff, dient u. a. zum Färben von Butter und Käse. — Alkanna, die Wurzel von *Anchusa tinctoria*, enthält rot färbendes Alkannin; man verwendet es u. a. zum Färben von fetten Ölen, Salben, Firnissen, Kerzen und Haar- und anderen Tinkturen, weil darin löslich.

Cochenille, ein Farbstoff des Tierreichs, war früher neben Indigo und Krapp einer der wichtigsten Farbstoffe, jetzt ist er durch Azofarbstoffe und Rhodamin zum Teil verdrängt. Cochenille ist ein Insekt, das Weibchen der Schildlaus *Coccus cacti*, welches in Mexiko, auf den Canarien, in West- und Ostindien gezüchtet wird. Das Insekt wird im Winter gesammelt (1 Arbeiter sammelt an einem Tage 8000 Stück = 60 Gramm), auf heifsen Eisenplatten oder in Öfen getötet und ganz, in rundlichen Körnern, in den Handel gebracht. Man unterscheidet „schwarze" und die bestäubte „silbergraue" Cochenille, letztere ist die wertvollere; der weifse Überzug ist ein vom Insekt erzeugtes Wachs. Die Cochenille giebt ein blutrotes Pulver und enthält etwa 10% Karminsäure, $C_{17}H_{18}O_{10}$, eine mit prachtvoll roter Farbe in Wasser lösliche Säure, welche mit Thonerde-, Kalk-, Zinn- u. a. Metallsalzen gefärbte Lacke liefert. Sie dient als gepulvertes Insekt namentlich zum Färben von Wolle, für Karmoisinrot (Thonerdelack) und Scharlach (Zinnlack).

Der Karmin des Handels, auch Karminlack, Florentiner Lack, Kugellack genannt, ist ein scharlachrotes, in Wasser unlösliches Pulver, löslich in Ammoniak, wesentlich aus karminsaurer Thonerde bestehend, oft mit Kreide, Talk, Stärke etc. gemengt, wird viel als Malerfarbe, für Schminke, Zuckerwaren und Färben von Früchten verwendet. Deutschland verbrauchte 1872 5830 DCtr., 1890 270 DCtr. (Wert 54000 Mk.) Cochenille

Kermes. Ehe die Cochenille bekannt wurde, im Mittelalter und früher, färbte man rot mit Kermes, einem der Cochenille ähnlichen Insekt, *coccus ilicis*, welches auf *Quercus ilex* Nordafrikas und Spaniens lebt.

Gummilack besteht aus den Ausschwitzungen von *coccus lacca* oder *ficus*, einer Schildlaus von der Gröfse eines Stecknadelkopfes, auf Ficusarten und Mimosen Siams und Bengalens lebend. Infolge ihres Stiches schwitzt die Pflanze ein Harz aus, welches durch den Farbstoff des Tieres hochrot gefärbt wird. Das Tier und Zweig dick umgebende Harz heifst in rohem Zustande Stocklack; daraus wird durch Ausziehen mit verdünnter Sodalösung und Fällen mit Alaun der Farbstoff abgeschieden und als Lack-dye in Form von Täfelchen in den Handel gebracht. Er färbt braunrot und ist billiger als Cochenille. — Das zurückbleibende Harz ist der Schellack.

Der Saft der Purpurschnecke war im Altertume hochberühmt. Verschiedene Schnecken des Mittelmeeres lieferten denselben, welcher zunächst farblos, an der Luft sich allmählich rot färbte. Nach Witt bestand dieser Purpur aus Indigoblau und einem wenig beständigen Rot; die noch vorhandenen, mit Purpur gefärbten antiken Zeuge sind heute blauviolett geworden.

Gelbe Farbstoffe.

Gelbholz, Gelbes Brasilienholz, Cubaholz, alter Fustik, ein blafsgelbes Holz von *Morus* und *Maclura tinctoria* Westindiens und Brasiliens. Es enthält Morin, $C_{12}H_8O_5$, neben nicht färbendem Maclurin, $C_{13}H_{10}O_6$, ersteres bildet mit Thonerde einen gelben Lack. Es wird zum Gelbfärben von Wolle, namentlich aber als Zusatz zum Blauholz für Schwarz, auch für Oliv und andere Mischfarben, als geraspeltes Holz, auch in Form von Extrakt viel angewendet, wie Blau- und Rotholz. — Fisetholz, junger Fustik, ungarisches Gelbholz, ist das Holz des Perückenbaumes; es enthält das Glycosid Fustin.

Quercitron ist das gelbe Pulver der Rinde von *Quercus tinctoria* Nordamerikas. Zwischen äufserer Rinde und dem Bast befindet sich der Farbstoff Quercitrin, $C_{36}H_{38}O_{20}$, hellgelbe Blättchen, welche durch verdünnte Säuren in Isodulcit, $C_6H_{14}O_6$, und gelbes Quercetin, Flavin, $C_{24}H_{16}O_{11}$, gespalten werden. Quercitrin und Quercetin bilden mit Thonerde und Zinnoxyd gelbe Lacke. Quercitron wird zum Färben von Wolle und zum Baumwolldruck ziemlich ausgedehnt verwendet.

Gelbbeeren, Avignonkörner, die getrockneten Beeren mehrerer Rhamnusarten Südeuropas, enthalten Xanthorhamnin, $C_{48}H_{66}O_{29}$, welches

durch Säuren in Isodulcit und Rhamnetin, $C_{12}H_{10}O_5$, gespalten wird; letzteres ist der eigentliche Farbstoff, er wird namentlich für Baumwolldruck verwendet. Der Thonerdelack kommt auch, mit Kreide versetzt, als „Schüttgelb“ für Dekorationsmalerei in den Handel.

Wau, Gelbkraut, von *Reseda luteola*, kommt als getrocknetes Kraut in den Handel; es enthält Luteolin, $C_{12}H_8O_5$, färbt mit Thonerdesalz echt gelb, und wird viel für Seide verwendet. — Curcuma, Gelbwurzel, die getrocknete Wurzel von *Curcuma* Südasiens, enthält Curcumin und ist dadurch ausgezeichnet, dafs sie Baumwolle ohne Beize ziemlich echt färbt; wird auch zum Färben von Wolle und Seide, ferner von fetten Ölen, Butter und Wachs verwendet. — Orlean, ein steifer Teig oder Kuchen, in Bananenblätter eingewickelt, aus der Frucht von *Bixa Orellana* Südamerikas bereitet, enthält Orange färbendes Bixin, $C_{28}H_{34}O_5$. Für Seiden- und Baumwollfärberei; auch für Fette und Firnisse. — Die Berberitzenwurzel mit Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4$, ist der einzige natürliche Farbstoff mit (schwach) basischen Eigenschaften; dient zum Färben des Leders.

Catechu, Cachou, Cutch, der eingedampfte Auszug verschiedener Acacia-Arten Ostindiens, besteht aus farblosen Krystallnädelchen von Catechin (Catechusäure), $C_{21}H_{20}O_9$, und einer braunen, amorphen, viel Catechugerbsäure enthaltenden Masse. Catechin giebt beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure und Phloroglucin. Die Bestandteile des Catechus sind selbst keine Farbstoffe, diese entstehen bei der Oxydation; mit Kaliumbichromat z. B. giebt Catechu ein sehr echtes schönes Braun für Baumwolle, mit Eisenoxydlösung Schwarz für Seide.

B. Künstliche organische Farbstoffe aus dem Steinkohlenteer.

Litt.: Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe, 1889. — Noelting-Julius, Künstliche organische Farbstoffe, 1888. — Schultz-Julius, Tabellarische Übersicht der künstlichen organischen Farbstoffe, 1891. — Schultz, Chemie des Steinkohlenteers und der künstlichen organischen Farbstoffe, 1886—1890. — Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, 1877—1887 und 1891. — Heumann, Künstliche organische Farbstoffe, 1888. — Möhlau, Organische Farbstoffe, 1889. — Mühlhäuser, Technick der Rosanilinfarbstoffe, 1889.

Die Geschichte des Steinkohlenteers beginnt mit der Untersuchung desselben durch Runge 1834, welcher darin Phenol und Anilin entdeckte. Das Anilin, zuerst 1826 bei der Destillation des Indigblaus erhalten, lernte man in den 40er Jahren aus dem Benzol des Steinkohlenteers nach dem heute üblichen Verfahren darstellen; durch die Untersuchungen A. W. Hofmanns (1843—45) wurde es bald eine der best gekannten chemischen Verbindungen.

Anilin giebt mit Oxydationsmitteln violettrote Färbungen; Perkin in England stellte 1856 zuerst einen Farbstoff, Mauveïn genannt, mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure daraus her; Hofmann 1858 einen

ähnlichen mit Tetrachlormethan, Verguin 1859 in Lyon mittels Zinnchlorid das „Fuchsin“. Verguin fabrizierte das Fuchsin in der Fabrik von Renard im grofsen und ist dadurch der Begründer der Industrie der Teerfarben geworden. Es entstand rasch eine fieberhafte Thätigkeit auf dem neuen Gebiete. Bald wurde Anilinblau entdeckt, welches Hofmann 1863, ebenso wie das von ihm und von Lauth entdeckte Anilinviolett, als Abkömmlinge der Fuchsinbase, des Rosanilins, erkannte. 1869 stellten Graebe und Liebermann das Alizarin künstlich aus Anthracen her; 1874 entdeckte Baeyer die Phtaleïne. 1876 wurde die Konstitution der Rosanalinfarbstoffe durch E. und O. Fischer aufgeklärt, und infolge dessen u. a. das Bittermandelölgrün entdeckt. Seit 1876 wurde das ungeheure Gebiet der Azofarben erschlossen und 1884 die Gruppe der Baumwollfarbstoffe.

Die Entdeckung einer unendlichen Zahl der schönsten neuen Farbstoffe hat die Färberei und den Zeugdruck in ganz neue Bahnen gelenkt. Der Färber, früher gewohnt, nach altbewährten empirischen Rezepten zu arbeiten, sah sich jetzt gezwungen, das Alte zum Teil aufzugeben und sich mit den Ergebnissen wissenschaftlicher Forschung vertraut zu machen, welche unmittelbar glänzende pekuniäre Erfolge brachte. Der Farbstofffabrikant namentlich wurde wissenschaftlich gebildeter Chemiker, und seitdem haben sich in Deutschland die nahen Beziehungen zwischen chemischer Forschung und Praxis herausgebildet, zum gröfsten Nutzen beider und der chemischen Industrie überhaupt. Weil in Deutschland diese Beziehungen sich am innigsten gestaltet haben und die chemische Bildung am weitesten in die Massen eingedrungen ist, steht Deutschland heute an der Spitze der Farbenindustrie (nächstdem die Schweiz), wiewohl dieselbe von Frankreich und England ausging; England mufs seinen Steinkohlenteer zum grofsen Teil nach Deutschland ausführen, um ihn in Form der wertvollen Teerfarben zurück zu kaufen.

Die Industrie der künstlichen organischen Farbstoffe hat auch die Industrie des Steinkohlenteers ins Leben gerufen. Dieser früher fast wertlose, nur zu konservierenden Anstrichen benutzte Abfallstoff erhielt einen hohen Wert, so dafs jetzt nicht nur die Gasfabriken einen bedeutenden Nebengewinn daraus erzielen, sondern auch die Kokereien zum Teil in die Lage versetzt sind, auf die Gewinnung des Teers und des Ammoniaks Bedacht zu nehmen. Dagegen sind die Industrien der natürlichen organischen Farbstoffe sehr zurückgegangen, so die der Orseille, des Safrans, der Cochenille, vor allem aber die des Krapps. Noch 1869 stand der Krappbau Südfrankreichs und des Elsafs in höchster Blüte und heute ist fast nichts davon übrig geblieben.

Nach Caro betrug der Gesamtwert der im Jahre 1882 erzeugten künstlichen Teerfarben 80—90 Mill. Mk., wovon $^2/_3$ auf Deutschland kamen, der Rest auf England, Frankreich und die Schweiz. Dafs dieser Gesamtwert von dem des

Indigos allein erreicht wird, zeigt, wie wichtige Aufgaben die Chemie der künstlichen Farbstoffe noch zu lösen hat. Der wichtigste der künstlichen Farbstoffe ist das Alizarin, von welchem $^{7}/_{8}$ in Deutschland und $^{1}/_{8}$ in England hergestellt werden. Den Fortschritt der Industrie zeigt das Sinken der Preise des Alizarins; 1 kg kostete als Paste von 10% 1870 13—14 Mk., 1875 7,2 Mk., 1890 1,6 Mk. Deutschlands Produktion an Teerfarben wird für 1890 auf 65 Mill. Mk. geschätzt, wovon 25 Mill. Mk. für Alizarin; $^{3}/_{4}$ werden ausgeführt. Dafür werden die Rohstoffe in grofsen Mengen namentlich aus England eingeführt, so 1890: 7250 t Benzole, 2500 t Naphthalin und 6000 t Anthracen.

Im Augenblick ist die Lage der Farbenindustrie nach längerer Depression winder eine sehr günstige, wenn auch das erste goldene Zeitalter vorüber ist. Die Absatzgebiete nach Rufsland, Amerika und Asien sind erweitert; doch macht England grofse Anstrengungen, Deutschlands Vorsprung wieder einzuholen.

Deutschland besitzt 21 Farbenfabriken mit über 10000 Arbeitern; die gröfseren sind: Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst (1862 gegründet), welche etwa 3000 Arbeiter und 80 akademisch gebildete Chemiker beschäftigen, 1700—1800 einzelne Farbstoffe, „Typen", herstellen, und nebenbei Schwefelsäure, Soda und Chlorkalk fabrizieren; die noch gröfsere Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a/Rh.; die Farbwerke, vorm. Bayer & Co. in Elberfeld; ferner Cassella, Oehler, Rummelsburg-Berlin u. a. — Andere „Anilinfabriken", z. B. Griesheim, Mannheim, Weiler & Co., verarbeiten die von den Teerdestillationen gelieferten Rohstoffe auf reines Benzol, Anilin, Dimethylanilin, Anthracen etc.

Die künstlichen organischen Farbstoffe gehören fast ausnahmslos zu den aromatischen Verbindungen (ausgenommen z. B. Canarin,) d. h. zu den Abkömmlingen des Benzols, Naphtalins, Anthracens und Chinolins. Man kann dieselben einteilen in:

1. Abkömmlinge des Triphenylmethans, $CH(C_6H_5)_3$: Rosanilin-, Phenol- und Phtalsäurefarbstoffe;
2. Azofarbstoffe;
3. Anthracenfarbstoffe;
4. Nitrofarbstoffe;
5. Chinolinfarbstoffe; Methylenblau; Safranin; Indulin; Anilinschwarz etc.

Nicht alle gefärbten Stoffe slnd Farbstoffe; Farbstoffe müssen aufser Farbe auch Verwandtschaft zu der Zeugfaser besitzen und sich mit derselben unmittelbar oder mittelbar fest verbinden. Dazu sind schwach saure oder basische Eigenschaften erforderlich, so dafs die organischen Farbstoffe fast immer O oder N, zuweilen auch S aufser C und H enthalten. Witt und Nietzki haben versucht, die Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und dem Färbevermögen unter einheitliche Gesichtspunkte zu bringen, doch sind diese Betrachtungen noch zu komplizierter oder zu hypothetischer Natur, um hier erörtert zu werden.

Die künstlichen organischen Farbstoffe werden fast sämtlich aus dem

Steinkohlenteer hergestellt. Die Farbstoffe des Holzteers: Pittakal u. A., sowie das Murexid aus Harnsäure haben keine technische Bedeutung erlangt.

Triphenylmethanfarbstoffe.

a) Rosanilinfarbstoffe.

Das Ausgangsmaterial für die Rosanilinfarbstoffe sind das Anilin, die Toluidine, die Methylaniline und Homologe, welche aus Benzol und den homologen Kohlenwasserstoffen des Steinkohlenteers gewonnen werden. Aus dem 90- bezw. 50prozentigen Rohbenzol (S. 282) werden zunächst durch sorgfältiges Fraktionieren in Savalleschen Kolonnenapparaten (S. 489), z. B. den von Heckmann in Berlin, reines Benzol, C_6H_6, Siedep. 80,5°, reines Toluol, $C_6H_5\text{-}CH_3$, Siedep. 111°, und ein Gemisch der drei Xylole, $C_6H_4(CH_3)_2$, hergestellt; letztere, von etwa 135—140° Siedep., bestehen zu $^4/_5$ aus Metaxylol, Siedep. 139°, der Rest aus Paraxylol, Orthoxylol und Paraffinen. Eine vollkommene Reinigung der einzelnen Kohlenwasserstoffe ist schwierig; es bleiben stets Spuren der Homologen, sowie von Thiophen, C_4H_4S, Siedep. 84°, von Paraffinen, C_nH_{2n+2}, und Olefinen, C_nH_{2n}, beigemengt; man kann diese noch zum Teil entfernen durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure, wodurch Thiophen zerstört bezw. als Sulfosäure gelöst, und die Olefine zum Teil polymerisiert und verharzt werden. Die Paraffine werden nach dem Nitrieren, wobei sie unverändert bleiben, mit Dampf abgeblasen.

Früher verarbeitete man das 50- oder 90prozentige Rohbenzol, Gemische von Benzol und Toluol, auf die Amidoverbindungen und auf Rosanilin; jetzt geht man fast immer von den reinen Kohlenwasserstoffen aus, weil diese reinere Farbstoffe und bessere Ausbeute liefern.

Nitrobenzol, $C_6H_5\text{-}NO_2$. Man bringt Benzol (100 Teile) in ein gufseisernes bedecktes Gefäfs mit Rührwerk und läfst langsam ein Gemisch von Salpetersäure von 1,42—1,45 spez. Gew. (115 Teile) und 66gräd. Schwefelsäure (160 Teile) zufliefsen; entsprechend etwa 1 Vol. Benzol auf $1^1/_2$ Vol. Säuregemisch. Man wendet jetzt allgemein dies Säuregemisch an, statt der früher benutzten rauchenden NO_3H allein, weil ersteres bequemer zu handhaben und billiger ist und eine vollständige Ausnutzung der NO_3H gestattet. Anfangs wird gekühlt, durch aufsen auf die Gefäfse fliefsendes Kühlwasser, gegen Ende mufs sich das Gemisch auf 80—90° erwärmen; rote Dämpfe sollen nicht entweichen. Nach beendigter Einwirkung hat sich die Flüssigkeit in zwei Schichten gesondert, oben das Nitrobenzol, unten die fast salpetersäurefreie Schwefelsäure; man läfst in hohen Eisencylindern absitzen, zieht die Säure ab und führt sie auf den Glover einer Schwefelsäurefabrik oder auf einen anderen Denitrierturm. Das Nitrobenzol wird mit Wasser gewaschen, dann werden die Paraffine und nicht angegriffenes Benzol abgeblasen; das zurückbleibende Öl wird durch Destillation aus eisernen Retorten gereinigt. Reines, „leichtes“, Nitrobenzol siedet bei 206—208°.

Auf dieselbe Weise stellt man aus Toluol die Nitrotoluole, $C_6H_4<^{CH_3}_{NO_2}$, her; es entstehen hauptsächlich flüssiges Ortho- und festes Para-Nitrotoluol, in wechselnden Mengen, von 218° bezw. 236° Siedep.; von der Metaverbindung entsteht nur sehr wenig.

Anilin, Amidobenzol, Phenylamin, C_6H_5-NH_2. Das Nitrobenzol kommt in einen Gufseisencylinder mit Rührwerk, welches hohl ist und gleichzeitig als Dampfleitung dient. Man setzt zu 500 C_6H_5-NO_2 50 konz. HCl und 200 H_2O und trägt nach und nach durch einen Einfülltrichter 500 Eisengufs-Späne ein. Es vollziehen sich folgende Vorgänge:

$$3\,Fe + 6\,HCl = 3\,FeCl_2 + 6\,H$$
$$C_6H_5\text{-}NO_2 + 6\,H = C_6H_5\text{-}NH_2 + 2\,H_2O.$$

Es genügt aber eine viel geringere Menge Salzsäure, als die erste Gleichung verlangt, weil Eisenchlorür sich mit Nitrobenzol zu Eisenhydroxyd und salzsaurem Anilin umsetzt, dessen Salzsäure von neuem Eisen löst. Ein Überschufs des Reduktionsmittels mufs vermieden werden, weil sonst Anilin weiter zu Benzol und Ammoniak reduziert wird. Nach beendigter Reduktion wird die Flüssigkeit mit Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, und das Anilin aus demselben Gefäfs mit Dampf abgetrieben. Das mit übergehende Wasser, welches 2—3 % Anilin gelöst enthält, wird zum Speisen der den Dampf liefernden Kessel benutzt. Das abgehobene Anilin wird nochmals aus eisernen Kesseln für sich destilliert. Man erhält aus 100 Benzol etwa 150 Nitrobenzol und 100 Anilin. Die Eisenrückstände werden verhüttet oder auf Vitriol verarbeitet.

Reines Anilin siedet bei 182°, wird bei — 8° fest, und hat das spez. Gew. 1,0265 bei 15°. Es löst sich in 31 Teilen Wasser, leicht in Säuren zu Salzen. Sein Dampf ist giftig; es färbt zuerst die Lippen blau, erzeugt dann Schwindel und Lähmung. — Man unterscheidet „Blauöl", das Anilin für Blau, d. i. reines Anilin; und „Rotöl", Anilin für Rot, d. i. ein Gemenge von etwa 1 Mol. Anilin, 1 Mol. Ortho- und 1 Mol. Paratoluidin.

Die Toluidine, $C_6H_4<^{CH_3}_{NH_2}$, werden in derselben Weise aus dem Gemisch der Nitrotoluole hergestellt und dann z. T. getrennt; o-T. ist flüssig und siedet bei 197°, p-T. ist fest, schmilzt bei 45° und siedet bei 198°.

Fuchsin,

$C_{20}H_{19}N_3 \cdot HCl$.

Dieser zuerst entdeckte, prächtig karmoisinrote Anilinfarbstoff, zugleich der Ausgangsstoff für viele andere, ist salzsaures Rosanilin. Die Basis Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3$, entsteht aus dem „Rotöl", d. h. aus etwa gleichen Mol. Anilin, Ortho- und Paratoluidin, durch Oxydation, nach der empirischen Gleichung:

$$C_6H_5\text{-}NH_2 + 2\,C_6H_4<^{CH_3}_{NH_2} + 3\,O = C_{20}H_{19}N_3 + 3\,H_2O.$$

Von den zur Oxydation verwendeten Mitteln: $SnCl_4$, CCl_4, $(NO_3)Hg$, $(NO_3)_2Hg$, NO_3H, $HgCl_2$, Sb_2O_5, As_2O_5, $C_6H_5-NO_2$, haben sich die beiden letzteren, Arsensäure und Nitrobenzol, besonders bewährt.

Arsensäureverfahren. Man mischt 500 kg Rotöl mit etwa 750 kg sirupdicker Arsensäurelösung von 75° Bé und erhitzt die Arseniate in gufseisernen emaillierten Schmelzkesseln, welche mit Rührwerk, Thermometer, Öffnung zur Probenahme, Rohr für die fortgehenden Dämpfe und weitem Ablafsstutzen für die fertige Schmelze versehen sind, langsam auf 170—190°. Es destillieren Wasser, Anilin und Orthotoluidin, Parotoluidin weniger, im ganzen etwa $^1/_3$ der Basen, welche wiedergewonnen und noch einmal als Zusatz zur nächsten Fuchsinschmelze, dann z. B. für Safranin verwendet werden. Die Schmelze verdickt sich mehr und mehr und färbt sich rot infolge der Oxydation; die Arsensäure wird zum Teil zu Arseniger Säure reduziert. Man unterbricht, wenn eine herausgenommene Probe die richtige Farbenintensität und Zähflüssigkeit besitzt; bei zu hoher Temperatur und zu langem Erhitzen wird der Farbstoff verharzt.

Die fertige Schmelze fliefst aus dem Kessel in einen gemauerten Behälter, wo sie beim Erkalten zu einem grünschillernden spröden Harz erstarrt; man zerschlägt dasselbe (vorsichtig, da der Staub sehr giftig ist) und zieht den Farbstoff durch Auskochen mit Wasser in Druckkesseln aus, zunächst als arsensaures Rosanilin; die Arsenige Säure bleibt zum Teil ungelöst, ebenso Harze, deren reichliche Bildung niemals zu vermeiden ist. Die Lösung wird mit Chlornatrium und etwas Salzsäure versetzt und erkalten gelassen; es krystallisiert salzsaures Rosanilin, in reinem Wasser ziemlich löslich, in kochsalzhaltigem sehr schwer löslich, reichlich aus. Die schlecht ausgebildeten, noch fremde Farbstoffe und Arsenverbindungen enthaltenden Rohkrystalle werden durch ein- oder mehrmaliges Umkrystallisieren aus kochsalzhaltigem Wasser gereinigt.

Die reinsten Sorten Fuchsin, in ziemlich grofsen treppenförmigen Prismen, gehen unter den Namen Diamantfuchsin, Fuchsin mit Blaustich, auch Rubin, Magenta, Roseïn, Anilinrot; weniger reine, gelb färbende Beimengungen enthaltende Farbstoffe aus den Mutterlaugen heifsen Cerise oder Fuchsin mit Gelbstich.

Ein brauner Farbstoff der Mutterlaugen ist Marron, Grenadin, Juchtenrot, für Leder benutzt; derselbe enthält neben Fuchsin namentlich Chrysanilin, $C_{19}H_{15}N_3$, ein Substitutionsprodukt des Acridins $C_{13}H_9N$ (in die Klasse der Chinolinfarbstoffe gehörend), dessen Salze gelb färben; derselbe kommt auch rein als Phosphin, salpetersaures Chrysanilin, als goldgelb färbender basischer Farbstoff in den Handel. In geringerer Menge entstehen als Nebenprodukte noch Induline, Violanilin, Mauvanilin u. a. Farbstoffe unbekannter Natur.

Die arsenhaltigen Abfälle, teils als arsensaures Natron in Lösung, teils als Arsenige Säure im harzigen Auslaugerückstande enthalten, bilden einen grofsen Übelstand des Arsensäureverfahrens; früher versenkte man sie wo es ging ins Meer, oder schaffte sie auf die Halden, von wo das Gift in die Flüsse

gelangte und alles Lebende vernichtete. Heute wird zum Teil das Arsen durch Abrösten in Flammöfen als Arsenige Säure wiedergewonnen; die gröfseren und besser eingerichteten Fabriken aber haben, namentlich auch um ein arsenfreies Fuchsin zu erzielen, das Arsensäureverfahren ganz verlassen und das

Nitrobenzolverfahren eingeführt, obgleich dasselbe schwieriger zu handhaben ist und etwas geringere Ausbeuten liefert. Man oxydiert das Rotöl mit Nitrobenzol und Eisenchlorür, indem man in ähnlichen Schmelzkesseln 100 Teile Rotöl, zu $^2/_3$ mit Salzsäure neutralisiert, mit 40 Teilen Nitrobenzol (Nitrotoluol) und 3 Teilen Eisenspänen auf 180—190° erhitzt. Der Sauerstoff der Nitroverbindungen wird durch Vermittelung des Eisenhydroxyds auf die Basen übertragen; ob die Nitroverbindungen auch als Basen sich an der Farbstoffbildung beteiligen, ist nicht bekannt. Die fertige Schmelze wird wie beim Arsensäureverfahren verarbeitet und liefert dieselben Haupt- und Nebenprodukte.

Fuchsin, salzsaures Rosanilin, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, leicht in Alkohol löslich. Basen fällen aus der Lösung das Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3$, H_2O, als ein krystallinisches Pulver, in reinem Zustande farblos, aber an der Luft sich rasch rötlich färbend. Die Base verbindet sich mit 1 Äq. Säure unter Abspaltung des Wassers zu den intensiv karmoisinroten Salzen; mit 3 Äq. Säure entstehen braune Salze, die mit Wasser in freie Säure und die gefärbten Salze mit 1 Äq. Säure zerfallen. Neben dem salzsauren Salz wird seltener das essigsaure Salz hergestellt. Man verwendet Fuchsin zum Färben von Seide und Wolle, welche unmittelbar aus neutralem Bade den Farbstoff anziehen; auch für Jute, Leder, Papier, Liköre, Tintenstifte etc.; Baumwolle und andere Pflanzenfasern werden ebenfalls leicht, aber nur nach voraufgegangenem Beizen mit Tannin und Brechweinstein, waschecht gefärbt (s. Färberei). Der Farbstoff ist lichtunecht, er verblafst am Licht.

Säurefuchsin, Fuchsin S, Rosanilindisulfosaures Natron, $C_{20}H_{17}N_3(SO_2\text{-}ONa)_2$. Um den Farbstoff als „Säurefarbstoff“ verwenden zu können, behandelt man die freie Base Rosanilin, aus geringeren Fuchsinsorten mit Natronlauge oder Kalk abgeschieden und getrocknet, mit rauchender Schwefelsäure im Überschufs bei 120°, und erhält dadurch wesentlich Rosanilindisulfosäure. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, mit Kalk neutralisiert, wodurch die Schwefelsäure als Gips ausgefällt wird, und durch Filterpressen abfiltriert; die Lösung des sulfosauren Kalks zersetzt man mit Sodalösung, filtriert den kohlensauren Kalk ab und dampft die Lösung des Natronsalzes unter Rühren in eisernen Schalen zur Trockene. Das Salz ist leicht in Wasser löslich und färbt aus saurer Lösung Wolle und Seide und ist, obwohl nur etwa halb so stark färbend, wie die entsprechende Menge des basischen Fuchsins, ein wichtiger, viel fabrizierter Säurefarbstoff.

Die chemische Konstitution des Rosanilins und der Rosanilinfarbstoffe überhaupt ist durch die Arbeiten von Emil und Otto Fischer 1876 auf-

geklärt worden, wodurch die Farbenchemie mächtige neue Anregung erhielt. Anilin allein liefert mit Oxydationsmitteln keinen Farbstoff, ebensowenig reines Paratoluidin, wohl aber die Gemische von je 1 Mol. Anilin, Orthotoluidin und Paratoluidin, welche Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3$, geben; und von 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Paratoluidin, woraus das niedere homologe Pararosanilin, $C_{19}H_{17}N_3$, entsteht, welches sich in geringen Mengen immer im käuflichen Fuchsin findet. Dies Pararosanilin, von E. und O. Fischer rein dargestellt, geht mit nasc. Wasserstoff in Paraleukanilin, $C_{19}H_{19}N_3$, über, eine ungefärbte Basis, welche Triamidotriphenylmethan ist:

$$\begin{matrix} C_6H_4-NH_2 \\ C_6H_4-NH_2 \\ C_6H_4-NH_2 \end{matrix} \Big\rangle CH = C_{19}H_{19}N_3.$$

Man kann dieselbe durch Vermittelung der Diazoverbindung in den Kohlenwasserstoff Triphenylmethan, $C_{19}H_{16} = (C_6H_5)_3CH$, überführen; umgekehrt läfst sich dieser feste, durch Synthese aus Benzol, Chloroform und Aluminiumchlorid hergestellte Kohlenwasserstoff der Reihe nach überführen in:

$(C_6H_4-NO_2)_3CH$ Trinitrotriphenylmethan,
$(C_6H_4-NO_2)_3C-OH$ Trinitrotriphenylkarbinol,
$(C_6H_4-NH_2)_3C-OH$ Triamidotriphenylkarbinol.

Dieses Karbinol, ein tertiärer Alkohol, ist identisch mit der freien Basis Pararosanilin, $C_{19}H_{17}N_3, H_2O$, deren Wasser zur Konstitution der Base gehört, sich durch Erhitzen nicht austreiben läfst, aber beim Übergiefsen der Base mit Säuren sofort durch diese verdrängt wird, unter Färbung. Die freie Base ist nicht gefärbt, aber die Farbe erscheint sofort mit der Anhydridbildung.

Die Konstitution der in den gefärbten Salzen enthaltenen wasserfreien Base wird gewöhnlich durch die Formel 1) ausgedrückt; nach Nietzki und Nölting ist sie richtiger als ein Chinon aufzufassen, wie Formel 2) angiebt:

1) $C\Big\langle\begin{matrix} C_6H_4-NH_2 \\ C_6H_4-NH_2 \\ C_6H_4-NH \end{matrix}$ (C und NH verbunden) oder 2) $\begin{matrix} C_6H_4-NH_2 \\ C_6H_4-NH_2 \end{matrix}\Big\rangle C=C_6H_4=NH.$

Die Säure lagert sich an eins der dreiwertigen Stickstoffatome an, unter Bildung eines Ammoniumsalzes.

Das homologe Rosanilin, als Hydrat, ist demnach, nach Formel 1: und zwar genauer:

$$HO-C\Big\langle\begin{matrix} C_6H_4-NH_2 \\ C_6H_4-NH_2 \\ C_6H_3\Big\langle\begin{matrix} NH_2 \\ CH_3 \end{matrix} \end{matrix} \qquad HO-C\Big\langle\begin{matrix} \langle\,\rangle NH_2 \\ \langle\,\rangle NH_2 \\ \langle\,\rangle HN_2 \\ CH_3 \end{matrix}$$

d. h. die drei Amide befinden sich zur Atomgruppe (C-OH) in der Parastellung; diese Atomgruppe (C-OH) entsteht bei der Fuchsinschmelze durch Oxydation des Methyls des Paratoluidins, die drei Reste des Anilins, Ortho- und Paratoluidins verkettend.

Neufuchsin. Eine reichlichere Ausbeute an Farbstoff als die älteren oben beschriebenen Verfahren giebt die neue Synthese mittels Formaldehyd (Höchster Farbwerke). Formaldehyd, CH_2O, welches jetzt im Grofsen hergestellt wird, vereinigt sich mit Anilin

ebenso mit den Toluidinen, Dimethylanilin etc.) glatt zu einem eigentümlichen Formaldehydanilin, $C_6H_5-N=CH_2$, unter Austritt von Wasser; dieses verbindet sich mit einem weiteren Mol. Anilin, bei Gegenwart von salzsaurem Anilin, unter Umlagerung zu Diamido-Diphenylmethan:

$$2C_6H_5-NH_2 + CH_2O = \begin{matrix} C_6H_4-NH_2 \\ C_6H_4-NH_2 \end{matrix}\!\!>CH_2 + H_2O.$$

Diamido-Diphenylmethan (oder das rohe Gemisch) wird alsdann mit 1 Mol. Anilin (Toluidin etc.) nach dem Arsensäure- oder Nitrobenzolverfahren bei 170—200° wie üblich oxydiert und weiter behandelt. Nach dieser Methode können Parafuchsin, Fuchsin und die methylierten Fuchsine bis zum Hexamethyl-Pararosanilin leicht dargestellt werden. Am glattesten gelingt die Synthese mit dem o-Toluidin; man stellt so namentlich her das

Neufuchsin, $C_{22}H_{23}N_3$, HCl, welches die Reste von 3 Mol. o-Toluidin enthält. Dasselbe färbt schön bläulichrot und ist in Wasser leichter löslich als Fuchsin.

Anilinviolett.

Werden Amidwasserstoffatome im Rosanilin oder Pararosanilin durch Methyl oder Äthyl ersetzt, so entstehen schöne violette Farbstoffe (Hofmann 1863). Anfangs stellte man dieselben her durch Erhitzen von Rosanilin mit CH_3J bezw. C_2H_5J (Hofmanns Violett, Dahlia), später wurde statt der teuren Jodverbindungen Methylalkohol und Salzsäure angewendet; jetzt geht man vom Dimethylanilin, $C_6H_5-N(CH_3)_2$, aus, indem man Anilin zunächst methyliert, und Dimethylanilin dann zu Violett oxydiert.

Methylviolett. Man stellt Dimethylanilin her durch Erhitzen von Anilin mit einem Überschufs von reinem, acetonfreiem Methylalkohol und Salzsäure oder Schwefelsäure in emaillierten gufseisernen Druckkesseln auf 180—200°. Die Basen werden mit Kalk abdestilliert und reines Dimethylanilin durch Ausfrierenlassen mittels künstlicher Kälte von etwas Monomethylanilin und Anilin getrennt. Die reine Dimethylverbindung schmilzt bei + 0,5° und siedet bei 192°.

Diese Base wird mit 1/2 Teil Kupfersulfat, 6 Teilen Kochsalz und etwas Phenol gemischt und in Rührtrommeln bei Luftzutritt einige Stunden auf 60° erhitzt, unter Rühren. Das Kupfersalz (Chlorid) wirkt sauerstoffübertragend, sich zu Chlorür reduzierend und durch den Luftsauerstoff wieder zu Chlorid oxydierend; warum das Phenol günstig wirkt, ist noch nicht aufgeklärt. Nach Beendigung der Oxydation wird das schwerlösliche Methylviolett-Kupferchlorür durch Eisenchlorid, welches Kupferchlorid bildet, löslich gemacht und das Violett durch weiteren Zusatz von Kochsalz als salzsaures Salz ausgesalzen.

Das Methylviolett bildet, als salzsaures Salz Handelsprodukt, ein grünschillerndes Harz, in Wasser und Alkohol mit prächtig violetter Färbung löslich. Die Basis besteht aus wechselnden Gemischen von Tetra-, Penta- und Hexamethyl-Pararosanilin, letztere: $[C_6H_4-N(CH_3)_2]_3C-OH$.

Ihre Entstehung aus Dimethylanilin ist noch nicht genauer verfolgt; der Prozefs ist kein sehr glatter. Je mehr Methyle der Farbstoff enthält, desto blauer ist seine Nüance; noch blauer ist das durch Eintritt der negativen Atomgruppe Benzyl ($C_6H_5-CH_2$) erhaltene Violett. Man unterscheidet die Nüancen durch die Zusätze R, 2R etc. für Rotviolett, B, 2B bis 6B für Blauviolett.

Krystallviolett, von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in den Handel gebracht, ist blaustichig und ausgezeichnet durch seine leichte Krystallisierbarkeit; es ist das salzsaure Salz des reinen Hexamethylpararosanilins. Man stellt es her nach der Synthese von Kern (1883) mittelst Chlorkohlenoxyds, Phosgengas, $COCl_2$, Siedep. $+8^0$, aus Chlor und Kohlenoxyd im Sonnenlicht erzeugt, und seitdem im Grofsen fabriziert und flüssig in eiserne Flaschen gebracht. Dimethylanilin wird durch Phosgen zu Tetramethyldiamidobenzophenon kondensiert:

$$\underset{\text{Dimethylanilin.}}{2\,C_6H_5-N(CH_3)_2} + COCl_2 = \underset{\text{Tetramethyldiamidobenzophenon.}}{CO{<}^{C_6H_4-N(CH_3)_2}_{C_6H_4-N(CH_3)_2}},$$

letzteres kondensiert sich, unter der Einwirkung der Phosphorchloride, von $ZnCl_2$, $AlCl_3$, auch von $COCl_2$ selbst, mit Dimethylanilin weiter zu Hexamethylpararosanilin:

$$CO[C_6H_4-N(CH_3)_2]_2 + C_6H_5-N(CH_3)_2 = [C_6H_4-N(CH_3)_2]_3C-OH.$$

Anilinblau.

Führt man in das Rosanilin mehrere Atomgruppen Phenyl (C_6H_5) ein, welches erheblich negativer ist als Methyl, so entsteht ein reines Blau, von Girard und de Laire zuerst dargestellt, von Hofmann als Triphenylrosanilin, $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3$, erkannt.

Zur Darstellung wird Rosanilin (25) mit einem grofsen Überschufs von reinem Anilin, Blauöl (250), und Benzoësäure (3) auf 180° erhitzt. Das Anilin destilliert gröfstenteils wieder ab, zum Teil tritt es in das Rosanilin ein, Ammoniak frei machend. Die Benzoësäure bleibt dabei unverändert; wie sie wirkt, ist nicht bekannt; sie kann, aber weniger gut, durch Essigsäure und andere organische Säuren ersetzt werden. Die nicht mit Wasser vermischte Schmelze wird zum Teil mit Salzsäure neutralisiert, worauf salzsaures Triphenylrosanilin auskrystallisiert.

Mono- und Diphenylrosanilin sind rotstichig, Triphenylrosanilin ist rein blau; mehr als drei Phenyle haben nicht eingeführt werden können.

Das basische Anilinblau ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter löslich, weshalb es auch „Spritblau" heifst; es färbt wie Fuchsin, wird aber selten und fast nur für Seide angewendet. Sehr wichtig dagegen sind die aus der Base dargestellten Sulfosäuren, Säurefarbstoffe. Triphenylrosanilin wird von konzentrierter Schwefelsäure leicht sulfoniert, bei 50° entsteht die Mono-, bei 90° die Trisulfosäure; diese werden,

wie die Rosanilinsulfosäure, an Natron gebunden und kommen als blaue Pulver, in Wasser löslich, in den Handel. Das Monosulfosaure Natron, Alkaliblau genannt, wird hauptsächlich für Wolle, Di- und Trisulfosaures Natron, „Wasserblau" genannt, namentlich für Baumwolle verwendet. Das Blau ist „grünstichig", d. h. frei von roten Tönen, wenn reines Anilin angewendet wurde.

Victoriablau, Nachtblau, Naphtylaminblau, $C_{33}H_{31}N_3$, HCl, ein neuerer prächtig blauer Farbstoff, wird dargestellt (ähnlich dem Krystallviolett) aus Tetramethyldiamidobenzophenon und Phenyl-α-Naphtylamin, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Tetramethyldiamido-benzophenon.}}{[C_6H_4\text{-}N(CH_3)_2]_2CO} + \underset{\text{Phenylnaphtylamin.}}{\begin{matrix}C_6H_5\\C_{10}H_7\end{matrix}\!\!>NH} = \underset{\text{Victoriablau.}}{C_{33}H_{31}N_3} + H_2O.$$

Der technische Farbstoff ist das Chlorid der Base, ist wasserlöslich und färbt Baumwolle, wie Fuchsin, waschecht, aber nicht lichtecht.

Malachitgrün, Bittermandelölgrün, Victoriagrün, $C_{23}H_{24}N_2$, HCl + $^2/_3$ ($ZnCl_2$ + H_2O). Dieser schöne, sehr wichtige blaugrüne Farbstoff wurde 1877 von O. Fischer und Doebner entdeckt. Zur Darstellung dienen Bittermandelöl und Dimethylanilin, welche sich bei Gegenwart eines Kondensationsmittels, $ZnCl_2$, besser noch wässriger Salzsäure oder Schwefelsäure, auf dem Wasserbade glatt zu Tetramethyldiamido-Triphenylmethan verbinden:

$$2C_6H_5\text{-}N(CH_3)_2 + C_6H_5\text{-}CHO =$$
$$\begin{matrix}C_6H_5\\ [C_6H_4\text{-}N(CH_3)_2]_2\end{matrix}\!\!>CH + H_2O.$$

Das Tetramethyldiamido-Triphenylmethan, „Leukomalachitgrün", wird durch Bleisuperoxyd und Salzsäure zu der Farbbase, Tetramethyldiamido-Triphenylcarbinol, $\begin{matrix}C_6H_5\\ [C_6H_4\text{-}N(CH_3)_2]\end{matrix}\!\!>C\text{-}OH = C_{23}H_{24}N_2, H_2O$ (vergl. Seite 517) oxydiert; diese löst sich in kalter Salzsäure zunächst farblos, beim Erwärmen sofort unter Färbung, unter Abspaltung von Wasser, zu $C_{23}H_{24}N_2$, HCl; der Farbstoff kommt als gut krystallisierendes Chlorzinkdoppelsalz, seltener als Oxalat, in metallglänzenden grünen, in Wasser leicht löslichen Prismen in den Handel. Er färbt bläulich-grün, nicht sehr echt, wird aber wegen seiner Schönheit und Billigkeit sehr viel verwendet.

Brillantgrün, Smaragdgrün, ist die homologe Äthylverbindung, aus Diäthylanilin auf dieselbe Weise gewonnen, von ganz gleichen Eigenschaften, nur etwas weniger bläulich. Säuregrüne werden durch Sulfonieren aus den Basen hergestellt.

Patentblau, die Disulfosäure des m-Oxymalachitgrüns, aus m-Nitrobenzaldehyd und Dimethylanilin, Amidieren, Hydroxylieren, Sulfonieren und

Oxydieren erhalten, färbt Wolle sehr echt grünlichblau und ist namentlich alkalibeständig.

Auramin, $C_{17}H_{21}N_3$, HCl, ein rein gelber basischer Farbstoff, ziemlich lichtecht, wird aus Tetramethyldiamidobenzophenon und Ammoniak, oder besser durch Zusammenschmelzen von Tetramethyl-diamido-diphenylmethan mit Schwefel und gleichzeitiges Einleiten von Ammoniak gewonnen. Leider zerfällt seine Lösung über 70° in die Bestandteile:

$$C_{17}H_{21}N_3 + H_2O = [C_6H_4-N(CH_3)_2]_2CO + NH_3.$$

b) Phenolfarbstoffe.

Dem Pararosanilin und Rosanilin analog zusammengesetzt sind die vom Phenol abstammenden Farbstoffe Aurin und Rosolsäure, welche in derselben Beziehung zum Phenol stehen, wie jene zum Anilin, und ebenfalls Abkömmlinge des Triphenylmethans sind:

$(C_6H_4-NH_2)_3C-OH$ Pararosanilin,

$(C_6H_4-OH)_3C-OH$ Aurin;

doch ist Aurin als Karbinol überhaupt nicht bekannt, sondern existiert nur als Anhydrid, $C_{19}H_{14}O_3$, $\begin{matrix}(C_6H_4-OH)_2 \\ C_6H_4-O\end{matrix} > C$ oder $(C_6H_4-OH)_2=C_6H_4=O$.

Rosolsäure, $C_{20}H_{16}O_3$, ist methyliertes Aurin. Man erhält beide Körper in reinem Zustande aus reinem Pararosanilin, bezw. Rosanilin, durch Behandeln mit Salpetriger Säure in wässriger Lösung, wobei die Gruppen (NH_2) durch (OH) ersetzt werden. Technisch stellt man das, Korallin genannte, harzige Gemisch von Aurin, Rosolsäure u. a. Farbstoffen her durch Erhitzen von Phenol (3) mit entwässerter Oxalsäure (2) mit konz. SO_4H_2 ($1^1/_2$) auf 120—130°, bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung.

Aurin, und ähnlich das rohe Korallin, ist in Wasser wenig, mit orangegelber Farbe, löslich, leicht löslich in Alkalien mit karmoisinroter Färbung; es ist eine schwache Säure und bildet mit Erdalkalien und Schwermetallen gefärbte Lacke. Reines Aurin krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig in hochroten, grün oder stahlblau schillernden Kryställchen.

Die Färbungen der sehr billigen Koralline sind sehr unecht gegen Licht, Seife und Säuren; die Koralline dienen daher selten für Wolle und Seide, mehr aber in der Form von Lacken zum Tapetendruck, auch als Indikatoren in der Alkalimetrie. — Eine Aurintrikarbonsäure (Chromviolett) färbt chromgebeizte Baumwolle.

c) Phtalsäurefarbstoffe, Phtaleïne.

Die von Baeyer 1871 entdeckten Phtaleïne sind Abkömmlinge des Triphenylmethans, welche durch Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Phenolen entstehen. Die Muttersubstanz ist das Phenolphtaleïn, $C_{20}H_{14}O_4$; man gewinnt dasselbe durch mehrstündiges Erhitzen von 3 Teilen Phtalsäureanhydrid mit 4 Teilen Phenol und 5 Teilen konz. SO_4H_2 oder $ZnCl_2$ auf 120°, nach der Gleichung:

$$C_6H_4{<}{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}}{>}O + 2\,C_6H_5\text{-}OH \;=\; H_2O + C{\begin{matrix}\diagup C_6H_4\text{-}OH\\ -C_6H_4\text{-}OH\\ \diagdown C_6H_4\text{-}CO\text{-}O\end{matrix}}$$

Phtalsäureanhydrid. Phenol. Phenolphtaleïn.

Phenolphtaleïn ist das Anhydrid des Dioxy-Carboxyl-Triphenylcarbinols, $\begin{matrix}(C_6H_4\text{-}OH)_2\\C_6H_4\text{-}COOH\end{matrix}{>}C\text{-}OH$, eines Körpers, welcher Alkohol, Phenol und Säure zugleich ist, und durch Reduktionsmittel in Dioxytriphenylmethan-Carbonsäure, $(C_6H_4\text{-}OH)_2CH\text{-}C_6H_4\text{-}COOH$, umgewandelt wird. Phenolphtaleïn bildet ein gelbliches Krystallpulver, in Wasser wenig, in Alkohol leicht und farblos löslich, in Alkali leicht löslich mit karmoisinroter intensiver Färbung; es dient nicht zum Färben, ist aber der beste Indikator für Alkalimetrie.

Resorcinphtaleïn. Resorcin, Metadioxybenzol, $C_6H_4(OH)_2$, durch Schmelzen von Benzoldisulfosäure mit Ätznatron im Grofsen gewonnen, verbindet sich mit Phtalsäureanhydrid bei 190—200°, ohne Zusatz eines Kondensationsmittels, unter Wasseraustritt zu Resorcinphtaleïn, $\begin{matrix}[C_6H_3(OH)_2]_2\\C_6H_4\text{-}COO\end{matrix}{>}C = C_{20}H_{14}O_6$, welches noch 1 Mol. Wasser abspaltet und in Fluoresceïn, $C_{20}H_{12}O_5$, übergeht. Dieses, ein braunes, in Wasser wenig lösliches Pulver, löst sich in Alkalien (Uranin) mit intensiver schöner Fluorescenz, im durchfallenden Licht gelbbraun durchsichtig, im auffallenden grasgrün und undurchsichtig erscheinend. Es färbt Seide gelbrot mit grüner Fluorescenz, doch ist die Färbung zu lichtempfindlich, um technisch verwendet zu werden. Technische Farbstoffe dagegen sind die

Eosine, die Substitutionsprodukte des Fluoresceïns. Das gewöhnliche Eosin ist Tetrabromfluoresceïnkalium, $C_{20}H_6Br_4O_5K_2$, in Wasser leicht löslich zu einer gelblichrosa, grün fluorescierenden Lösung, welche Seide ebenso färbt; auch Wolle aus schwach saurem Bade. Ersetzt man im Eosin ein Kaliumatom mittels Brommethyl durch Methyl, so entsteht das nur in Alkohol lösliche „Spriteosin", Primrose, dessen Nüance mehr bläulich ist. Andere rosenrote, blaustichige Eosine sind Erythrosin (Tetrajodfluoresceïnkalium) und die noch blaueren Rose Bengale (Tetrajoddichlorfl.), Phloxin (Tetrabromdichlorfl.), Safrosin (Dinitrodibromfl.), sämtlich als Alkalisalze wasserlöslich. Alle diese Eosine sind sehr wenig lichtecht, finden aber dennoch wegen ihrer schönen Rosafärbung für Seide und Baumwolle Verwendung. — Wichtiger sind die Rhodamine, basische Phtaleïne. Rhodamin selbst, $C_{28}H_{30}N_2O$, HCl, wird erhalten durch Zusammenschmelzen von Phtalsäureanhydrid mit Diäthyl-m-amidophenol, es giebt auf Seide und Wolle ein prachtvolles

fluorescierendes Rot von ziemlicher Lichtechtheit. Mit Bernsteinsäureanhydrid entstehen Bernsteinsäure-Rhodamine. Violamin, ein schönes Blau, entsteht aus o-Toluidin und Fluoresceïnchlorid und nachheriges Sulfonieren.

Galleïn, $C_{20}H_{10}O_7$. Grofse Bedeutung besitzen die Abkömmlinge des Pyrogallol-Phtaleïns. Erhitzt man 2 Teile Gallussäure $C_6H_2(OH)_3$. COOH mit 1 Teil Phtalsäureanhydrid auf 190—200°, so entsteht das Galleïn, indem das zuerst gebildete Pyrogallolphtaleïn, $C_{20}H_{14}O_8$, 1 Mol. H_2O und 2 At. H (infolge von Oxydation durch den Luftsauerstoff) abspaltet. Durch Wasser in braunen Flocken gefällt, krystallisiert es aus Alkohol in grün schillernden Krystallen und kommt, in Wasser suspendiert, als Paste in den Handel. Es löst sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe und giebt mit Thonerde und Chromoxyd grauviolette Lacke, echte Farben für Baumwolle. Noch wichtiger ist

Coeruleïn, Anthracengrün, $C_{20}H_8O_6$, aus Galleïn durch Erhitzen mit der 20fachen Menge konz. SO_4H_2 durch Wasserabspaltung hervorgehend. Es ist ein Abkömmling des Anthrachinons, gehört zu den Anthracenfarbstoffen und gleicht in Anwendung und Echtheit dem Alizarin. Es bildet ein in den meisten Lösungsmitteln unlösliches blauschwarzes Pulver, in Alkalien mit grünblauer Farbe löslich. Thonerde- und Chromlack sind olivengrün, licht- und seifenecht, und dienen namentlich zum Färben von Wolle und Bedrucken von Baumwolle. Es kommt als wasserunlösliche Paste oder als lösliche Bisulfitverbindung, Coeruleïn S, $C_{20}H_8O_6 + 2SO_3NaH$, in den Handel; aus der letzteren wird es durch Erhitzen wieder frei gemacht.

Azofarbstoffe.

Die Azofarbstoffe sind aufserordentlich zahlreich, es werden davon mehr als 200 verschiedene Körper in den Handel gebracht, zu denen noch immer neue hinzukommen. Manche derselben sind sehr echt, andere wenig; nach einigen Jahrzehnten werden die guten von den geringwertigen, welche nur durch den Reiz der Neuheit vorübergehenden Beifall finden, geschieden sein. — Das Verdienst bei der Erschliefsung dieses Gebietes gebührt vor allem P. Griefs, dem Entdecker und Bearbeiter der Diazoverbindungen und vieler Azofarbstoffe; nächstdem Caro und Witt, welche 1876 das Chrysoïdin entdeckten und in die Technik einführten.

Azoverbindungen sind solche organische Verbindungen, welche zwei einwertige aromatische Radikale mit dem zweiwertigen Doppelatom Stickstoff, der „Azogruppe“ -(N_2)-, verbunden enthalten, sehr beständig. Die einfachste Azoverbindung ist das Azobenzol C_6H_5-(N_2)-C_6H_5, rot gefärbt,

aber kein Farbstoff. Ein Farbstoff entsteht aber durch Eintritt der Atomgruppen Amid oder Hydroxyl in das Azobenzol, so das Amidoazobenzol, Anilingelb, $C_6H_4(NH_2)\text{-}(N_2)\text{-}C_6H_5$.

Man stellt die Azofarbstoffe technisch her durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Phenole oder Amine. Salzsaures Diazobenzol, Diazobenzolchlorid, $C_6H_5 - N_2 - Cl$, setzt sich, in wässriger Lösung mit Anilin gemischt, mit diesem um in salzsaures Amidoazobenzol:

$$\underset{\text{Diazobenzolchlorid.}}{C_6H_5\text{-}N_2\text{-}Cl} + \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_5\text{-}NH_2} = \underset{\text{salzsaures Amidoazobenzol.}}{C_6H_5\text{-}(N_2)\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2 + HCl.}$$

Als Zwischenprodukt entsteht Diazoamidobenzol, $C_6H_5 - N_2 - NH - C_6H_5$, welches sich in die isomere beständigere Azoverbindung umsetzt.

Die Diazoverbindungen erhält man leicht in Lösung, wenn man eine Amidoverbindung in Salzsäure löst oder suspendiert und unter guter Kühlung ein Äqu. Natriumnitrit zusetzt. Will man mit dieser Lösung ein Phenol oder eine Sulfosäure zu einem Azofarbstoff vereinigen, so fügt man die Lösung der Diazoverbindung der schwach alkalisch gemachten Phenol- oder Säurelösung hinzu; ebenso den Amidoverbindungen, gelöst oder in Wasser suspendiert. Der Azofarbstoff scheidet sich oft unmittelbar aus, oft bleibt er gelöst und mufs mit NaCl ausgesalzen werden. Der Prozefs ist meist sehr glatt. Jede Diazoverbindung läfst sich so mit den Phenolen, Naphtolen, dem Anilin, den Toluidinen, Xylidinen, Naphtylaminen, Phenylendiaminen und deren Mono- und Poly-Sulfosäuren kombinieren. Die Azofarbstoffe aus Aminen sind basische Farbstoffe und färben wie Fuchsin Wolle und Seide unmittelbar, Baumwolle nach dem Beizen mit Tannin und Brechweinstein; die aus Sulfosäuren hergestellten sind Säurefarbstoffe. Man stellt für Wolle in der Regel diese sulfonierten Azofarbstoffe her, namentlich solche aus Naphtalin, weil diese am echtesten sind; sie werden in gröfstem Umfange in der Wollfärberei verwendet für Gelb, Orange, Braun, Rot, Violett, Blau und Schwarz und treten mehr und mehr an die Stelle von Orseille und Cochenille.

Amidoazobenzol, $C_6H_5\text{-}(N_2)\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2$, krystallisiert aus Alkohol in goldgelben Nadeln, in Säuren mit roter Farbe zu unbeständigen Salzen löslich. Seine Färbungen sind sehr unbeständig; es dient zur Herstellung von Echtgelb, Säuregelb, amidoazobenzoldisulfosaurem Natron, $C_6H_4(SO_3Na)\text{-}(N_2)\text{-}C_6H_3(NH_2)(SO_3Na)$. Man gewinnt diesen Säurefarbstoff durch Erhitzen obiger Base mit rauchender Schwefelsäure und Binden an Natron. Das Salz und die freie Säure sind in Wasser leicht löslich; sie dienen namentlich zum Nüancieren von Indigkarmin, Säurefuchsin u. s. w.

Chrysoïdin, Diamidoazobenzol, $C_6H_5\text{-}(N_2)\text{-}C_6H_3(NH_2)_2$, wird erhalten aus salzsaurem Diazobenzol und Metaphenylendiamin. Die freie Basis ist gelb

und wenig löslich; ihr gewöhnliches Salz mit 1 Mol. HCl. krystallisiert in schwarzroten Oktaëdern oder langen blutroten Nadeln; Chrysoïdin färbt orangegelb, wenig echt, und wird nur zum Nüancieren angewendet.

Triamidoazobenzol, Bismarckbraun, Manchesterbraun, Phenylenbraun, Vesuvin, $H_2N-C_6H_4-(N_2)-C_6H_3(NH_2)_2$, entsteht, nicht rein, aus Metaphenylendiamin durch Einwirkung von salpetriger Säure in wässriger Lösung. Sein salzsaures Salz dient zum Braunfärben von Baumwolle und Leder. Die Reaktion auf salpetrige Säure im Trinkwasser mit m-Phenylendiamin beruht auf der Bildung dieses intensiv färbenden Stoffs.

Helianthin, Methylorange, $C_6H_4(SO_3Na)-(N_2)-C_6H_4-N(CH_3)_2$ aus p-Diazobenzolsulfosäure (Sulfanilsäure) und Dimethylanilin erhalten, dient als Indikator zum Titrieren der Soda; Alkalien färben es gelb, starke Säuren rot, nicht aber CO_2 oder H_2S.

Phenylamidoazobenzol-Sulfosäure, $C_6H_4(SO_3H)-(N_2)-C_6H_4-NH-C_6H_5$, aus p-Diazobenzolsulfosäure und Diphenylamin erhalten, deren Natronsalz als Diphenylaminorange, Orange IV, Tropaeolin OO, auf Wolle und Seide schön orangegelbe Töne erzeugt und viel verwandet wird. — Isomer damit ist das aus Metadiazobenzolsulfosäure und Diphenylamin gewonnene Metanilgelb, Tropaeolin G, für rein gelbe Töne, waschecht.

Tartrazin ist ein den Azofarbstoffen nahestehender gelber Farbstoff, ausgezeichnet durch Schönheit und Lichtechtheit, welcher aus Phenylhydrazinsulfosäure und Dioxyweinsäure entsteht.

Von besonderer Wichtigkeit sind die vom Naphtalin abstammenden Azofarbstoffe, durch welche das früher fast wertlose Naphtalin, dieser im Steinkohlenteer in reichlichster Menge vorhandene Kohlenwasserstoff, eine wichtige Verwendung gefunden hat. Naphtalin, $C_{10}H_8$, farblose monokline Blättchen von 79° Schmelzp. und 217° Siedep., giebt, mit 1 Teil konz. SO_4H_2 erhitzt, zwei isomere Monosulfosäuren, $C_{10}H_7-SO_2OH$, und zwar unter 100° vorwiegend die α-, bei 160° mehr die β-Verbindung; man trennt beide durch ihre Kalksalze. Die Sulfosäuren liefern, mit Ätznatron geschmolzen, die beiden Naphtole, $C_{10}H_7-OH$:

$$C_{10}H_7-SO_2OH + 3NaOH = C_{10}H_7-ONa + SO_3Na_2 + 2H_2O.$$

Man schmilzt in eisernen Kesseln mit Rührwerk 1 Teil sulfosaures Natron mit 2 Teilen Ätznatron in konzentrierter wässriger Lösung unter Druck und steigert die Temperatur allmählich bis 300°. Von Zeit zu Zeit wird eine Probe genommen. Die fertige Schmelze löst man in Wasser, fällt das Naphtol mit Schwefelsäure aus und reinigt es durch Destillation aus eisernen Retorten, für sich oder mit überhitztem Wasserdampf. Beide Naphtole sind feste, in Wasser schwer lösliche, in Basen lösliche phenolartige Stoffe, von stärker saurem Charakter als Benzolphenol; α-Naphtol schmilzt bei 95° und siedet bei 279°; β-Naphtol bei 122°, bezw. 286°. Das für die Farbenindustrie bei weitem wichtigere ist das β-Naphol.

Die beiden isomeren Naphtylamine, $C_{10}H_7-NH_2$, basische Körper, können aus den Naphtolen durch Erhitzen mit Ammoniak unter hohem Druck erzeugt

werden, namentlich bei Gegenwart von $ZnCl_2$, $CaCl_2$ u. dgl. Im Grofsen wird β-Naphtylamin, Schmelzpunkt 112°, Siedepunkt 294°, auf diese Weise dargestellt, in eisernen Autoklaven bei etwa 200°. Bei zu hoher Temperatur entsteht Dinaphtylamin; unverändert gebliebenes Naphtol kann leicht entfernt werden. — α-Naphtylamin, Schmelzpunkt 50°, Siedepunkt 300°, bildet sich aus α-Naphtol schwieriger; man stellt es her aus α-Nitronaphtalin, welches beim Nitrieren des Naphtalins frei von der isomeren Verbindung entsteht, durch Reduktion mit Eisen und Salzsäure und nachherige Destillation.

Von den Naphtylaminen und Naphtolen derivieren Mono-, Di- und Trisulfosäuren. Wichtige Farbstoffe werden aus den Sulfosäuren des β-Naphtols gewonnen. β-Naphtol giebt mit Schwefelsäure zwei isomere Monosulfosäuren, $C_{10}H_6{<}^{OH}_{SO_2-OH}$; die α-Säure, „Croceïnsäure", entsteht bei niederer Temperatur, die β-Säure, „Schäffersche Säure", bei höherer; man trennt sie als Dinatriumsalze. Beide liefern wesentlich verschiedene Farbstoffe. Aufserdem werden isomere β-Naphtoldisulfosäuren verwendet, von denen die eine, die „R-Säure" von Baum, die wichtigere ist. Dazu sind viele Dioxy-, Diamido- und Amidooxysulfosäuren wichtig geworden, deren Bearbeitung bei der ungeheuren Zahl der Isomerien sehr schwierig, aber noch viele Erfolge verheifsend ist; so sind nicht weniger als 84 isomere Amidonaphtolmono- und 210 Amidonaphtoldisulfosäuren möglich (Friedländer). Die Sulfosäuren des 1,8-Dioxynaphtalins sind, wie überhaupt Orthodioxyverbindungen und wie Salicylsäure, ausgezeichnet, Farbstoffe zu liefern, welche mit Beizen (Chrom) echte Färbungen auf Wolle geben; so eine 1,8-Dioxynaphtalinmono- und mehrere Disulfosäuren, von welchen letzteren eine als „Chromotropsäure" bezeichnet wird.

Orange I. Tropaeolin OOO Nr. 1, α-Naphtolorange, $C_6H_4(SO_3Na)$-(N_2)-$C_{10}H_6$-$OH(\alpha)$, aus α-Naphtol und p-Diazobenzolsulfosäure erhalten. Als Natronsalz für Orange, wenig verwendet.

Orange II, Tropaeolin OOO Nr. 2, β-Naphtolorange, ebenso aus β-Naphtol hergestellt, ist als Natronsalz ein wichtiger Farbstoff für Wolle und Seide. Es ist wasch- und seifenecht, während α-Naphtolorange durch Alkalien rot gefärbt wird.

Orange G, C_6H_5-(N_2)-$C_{10}H_4(SO_3Na)_2$-$OH(\beta)$, aus Diazobenzol und β-Naphtoldisulfosäure.

Roccellin, Echtrot, $C_{10}H_6(SO_3Na)$-(N_2)-$C_{10}H_6$-$OH(\beta)$, aus der Diazoverbindung der α-Naphtylaminsulfosäure und β-Naphtol, färbt Wolle und Seide bläulich rot und dient als Ersatz für Orseillecarmoisin.

Ponceau und Scharlach. Die zahlreiche Gruppe der Ponceaus, R, G, GT, S etc., und Scharlach R und G, von den Höchster Farbwerken u. a., durch Kombination der β-Naphtolsulfosäuren, namentlich der „R-Säure", mit den Diazoverbindungen der Toluidine und besonders der Xylidine und des Pseudocumidins erhalten, z. B. $C_6H_3(CH_3)$-(N_2)-$C_{10}H_4$ $(SO_3Na)_2$-$OH(\beta)$, färben Wolle ponceaurot und finden sehr ausgedehnte Anwendung statt Cochenillescharlach. Die brauneren Bordeaux-

Farbstoffe werden aus denselben β-Naphtolsulfosäuren und der Diazoverbindung des α-Naphtylamins, bezw. dessen Sulfosäuren gewonnen.

Alizaringelb GG, aus der Diazoverbindung des m-Nitranilins und Salicylsäure, ist ein beizenziehender Farbstoff und färbt mit Chrom gebeizte Wolle gelb, ähnlich und ebenso echt wie Quercitron und Gelbholz.

Chromotrope sind Azofarbstoffe, mit der „Chromotropsäure" gewonnen, ebenfalls Beizenfarbstoffe für Wolle, deren Farbe beim nachträglichen Beizen mit Chrom in verschiedene neue Nüancen umschlägt.

Disazo-(Tetrazo-)farbstoffe. Die Disazofarbstoffe enthalten zweimal die Azogruppe (N_2). Der bekannteste Farbstoff dieser Gruppe ist der Biebricher Scharlach, Ponceau 3R, Echtponceau B. Wird Echtgelb, Amidoazobenzolsulfosäure (S. 524), durch $NO_2Na + HCl$ diazotiert, und die Lösung dieser Diazoverbindung mit einer alkalischen β-Naphtollösung zusammengebracht, so entsteht Biebricher Scharlach, $C_6H_4(SO_3Na)$-(N_2)-$C_6H_3(SO_3Na)$-(N_2)-$C_{10}H_6$-$OH(\beta)$, welcher Wolle schön scharlachrot färbt. Noch schöner, und ganz dem Cochenillescharlach gleichend, färbt der Croceïn-Scharlach, durch Kombination des diazotierten Echtgelbs mit der Croceïnsäure, β-Naphtol-α-Monosulfosäure, erhalten. (Die isomere „Schäffersche" Monosulfosäure giebt ein unschönes Blaurot.) Beide Scharlache und dazu zahlreiche andere Scharlache und Ponceaus, Disazoverbindungen werden statt Cochenille verwendet für Wolle.

Naphtolschwarz, aus der Diazoverbindung der Amidoazonaphtalindisulfosäure und β-Naphtoldisulfosäure; ferner die analogen Naphtylaminschwarz, Diamant-, Jet-, Victoria-, Brillantschwarz sind bestimmt, dem Blauholzschwarz auf Wolle Konkurrenz zu machen. Sie sind leider noch teurer als Blauholzschwarz, übertreffen dies aber an Licht- und Säurebeständigkeit.

Zu den Disazofarbstoffen gehören ferner die **Benzidinfarbstoffe**, welche, 1884 von Bötticher entdeckt, dadurch von grofser Wichtigkeit geworden sind, dafs sie Baumwolle ohne Beizen (aus einem Seifenbade) färben, eine Eigenschaft, welche nur wenige Farbstoffe, z. B. die natürlichen Curcuma, Saflor und Orlean, besitzen (vgl. S. 550). Diese Farbstoffe sind Abkömmlinge des

Benzidins, Diparaamidodiphenyls, NH_2-C_6H_4-C_6H_4-NH_2, welches man auf folgende Weise darstellt.

Nitrobenzol wird durch Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge zu Hydrazobenzol, C_6H_5-NH-NH-C_6H_5, reduziert; dieses setzt sich, mit wässeriger Salzsäure erhitzt, in das isomere beständigere Benzidin um, welches man als freie Base mittels Natronlauge, oder als schwer lösliches Sulfat isoliert. Benzidin krystallisiert aus heifsem Wasser in Blättchen von 122° Schmelzpunkt. Wird Benzidin diazosiert und mit 2 Mol. α-Naphtylaminsulfosäure kombiniert, so entsteht

$$\text{Kongo, } <\begin{matrix} C_6H_4\text{-}(N_2)\text{-}C_{10}H_5(NH_2)\text{-}SO_3Na \\ C_6H_4\text{-}(N_2)\text{-}C_{10}H_5(NH_2)\text{-}SO_3Na; \end{matrix}$$

ein rotbraunes Pulver, in Wasser mit gleicher Farbe löslich, färbt Baum-

wolle von der Nüance des Türkischrot, seifenecht, wird aber durch die geringsten Mengen Säure gebläut. Auch als Indikator angewendet. Andere Benzidinfarbstoffe sind z. B. Benzopurpurin 4B, aus der Diazoverbindung des o-Tolidins (des homologen Benzidins aus o-Nitrotoluol) und β-Naphthylaminsulfosäure; Benzoazurin, aus der Diazoverbindung des Dianisidins, $CH_3O\text{-}C_6H_3(NH_2)\text{-}C_6H_3(NH_2)\text{-}OCH_3$, (aus Orthonitroanisol) und α-Naphtolsulfosäure dargestellt; ersteres rot, letzteres blauviolett färbend, etwas beständiger gegen Säuren, als Kongo. Sehr geschätzt ist das

$$\text{Chrysamin}, <\begin{matrix} C_6H_3(CH_3)\text{-}(N_2)\text{-}C_6H_3(OH)\text{-}COONa \\ C_6H_3(OH_3)\text{-}(N_2)\text{-}C_6H_3(OH)\text{-}COONa, \end{matrix}$$

aus der Diazoverbindung des o-Tolidins und Salicylsäure gewonnen, ein gelber Farbstoff, der für crêmefarbige Kattune viel verwendet wird. Ferner sind zu nennen: Diaminscharlach, Diamin-echtrot, -schwarz, -grün und -blau.

Eine andere Gruppe von Baumwolle direkt färbenden Stoffen stammt vom Stilben $C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}C_6H_5$ ab. Wenn man p-Nitrotoluolsulfosäure mit Alkalien kocht, so entsteht eine Azoxystilbendisulfosäure, welche als „Sonnengelb" Verwendung findet. Hieraus entsteht durch Reduktion mit Zinkstaub Diamidostilbendisulfosäure, $<\begin{matrix} CH\text{-}C_6H_3(NH_2)\text{-}SO_2OH \\ CH\text{-}C_6H_3(NH_2)\text{-}SO_2OH \end{matrix}$. Diese läfst sich diazotieren und giebt, mit Amido- und Oxysäuren kombiniert, Baumwollfarbstoffe, z. B. mit Naphtionsäure (Naphtylaminmonosulfosäure) Hessisch-Purpur, mit Äthylphenol Chrysophenin. — Ähnliche Farbstoffe entstehen auch aus diazotiertem p-Phenylendiamin und Diamidonaphtalinen, z. B. Diamingoldgelb, sowie aus Diamidocarbazol, z. B. mit Salicylsäure das Carbazolgelb.

Zur Illustration der komplizierten Zusammensetzung moderner Teerfarbstoffe sei die Formel des Diamingrüns, eines Trisazofarbstoffes, hierher gesetzt:

$$\overset{1}{C_6H_3}.\overset{2}{OH}.COOH\text{-}N_2\text{-}C_6H_4.C_6H_4\text{-}N_2\text{-}\overset{4}{C_{10}H_2}.\overset{1}{OH}.\overset{8}{NH_2}(\overset{3,6}{SO_3H})_2\text{-}\overset{5}{N_2}\text{-}C_6H_4.\overset{4}{NO_2}.$$

Anthracenfarbstoffe.

Der wichtigste von allen zur Färberei und zum Zeugdruck dienenden künstlichen und natürlichen Farbstoffen, nächst dem Indigo, ist ohne Zweifel das Alizarin, welches bis 1869 ausschliefslich aus der Krappwurzel stammte, jetzt aber fast nur aus Steinkohlenteer künstlich hergestellt wird, und zwar billiger und reiner, als es der Krapp liefert (S. 507). Alizarin ist Dioxyanthrachinon:

$C_{14}H_{10}$ Anthracen

$C_{14}H_8O_2$, $C_6H_4<\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}>C_6H_4$ Anthrachinon

$C_{14}H_6O_4$, $C_6H_4<\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}>C_6H_2(OH)_2$. . . Alizarin.

Das aus dem Steinkohlenteer abgeschiedene mittels Naphta gereinigte Rohanthracen (S. 286) mit etwa 50 % Reinanthracen, daneben das isomere Phenanthren und andere aromatische Kohlenwasserstoffe, Paraffine, Carbazol, Acridin etc. enthaltend, wird, nicht weiter gereinigt, auf Anthrachinon verarbeitet, indem man es durch Destillation im Dampfstrom fein verteilt und mit Natriumbichromat und Schwefelsäure erhitzt. Wenn dies Oxydationsgemisch in einer für das Anthracen berechneten Menge angewendet wird (Probe von Luck), so werden die Beimengungen kaum angegriffen. Man behandelt das entstandene Roh-Anthrachinon weiter mit 2—3 Tl. konz. SO_4H_2 bei 110°; Anthrachinon löst sich unverändert auf und krystallisiert beim Erkalten gröfstenteils aus, der Rest wird durch Wasser gefällt. Die Beimengungen werden von der Schwefelsäure als Sulfosäuren gelöst und bleiben in der Lösung. Aus den Chromoxydlaugen gewinnt man durch Fällen mit überschüssigem Kalk und Glühen des Niederschlages von Chromoxyd-Kalk bei Luftzutritt die Chromsäure wieder; man laugt das Kalksalz aus und setzt es mit Sodalösung in chromsaures Natron um, welches als Lösung in den Betrieb zurückgeht.

Anthrachinon wird durch Destillation mit gespanntem Dampf gereinigt und als lockeres gelbliches Pulver von 95—98 % Gehalt gewonnen. Rein schmilzt es bei 273°, es sublimiert leicht, ist in Wasser unlöslich, löst sich in Eisessig und in heifsem Benzol. — Graebe & Liebermann stellten anfangs Alizarin her aus Dibromanthrachinon durch Erhitzen mit Alkalien. Diese Methode war unbequem und teuer; die Alizaringewinnung ist erst zu einer lebensfähigen Grofsindustrie geworden, seit Caro und Perkin die bequemere und billigere Darstellung aus Anthrachinonsulfosäure aufgefunden haben. — Auch die andere Methodo von Perkin, von Dichlor-Anthracen ausgehend Alizarin zu gewinnen, hat gegenüber der genannten keinen Eingang gefunden.

Anthrachinon wird durch rauchende Schwefelsäure in Anthrachinonmono- und Disulfosäuren umgewandelt, welche beim Schmelzen mit Ätznatron die verschiedenen Oxyanthrachinone liefern. Dazu stellen die gröfseren Alizarinfabriken beträchtliche Mengen Schwefelsäureanhydrid, und aus demselben durch Mischen mit Hydrat, rauchende Schwefelsäure her. Alizarin selbst wird nur aus einer Anthrachinonmonosulfosäure erhalten. Zur Darstellung dieser wird Anthrachinon mit etwa dem gleichen Teile rauchender Schwefelsäure von 45 % Anhydridgehalt auf 160° erhitzt, wobei 25 % des Anthrachinons unverändert bleiben, 50 % in Mono- und 25 % in Disulfosäuren umgewandelt werden. Man giefst in Wasser, filtriert Anthrachinon ab und läfst, nach Entfernung der SO_4H_2, das monosulfosaure Natron, welches ziemlich schwer löslich ist, auskrystallisieren. Aus den Mutterlaugen scheidet man die Natronsalze der Disulfosäuren ab durch Eindampfen und Aussalzen mit Glaubersalz. Um vorzugsweise Disulfosäuren zu erzeugen, von denen zwei isomere entstehen, wendet man mehr rauchende Schwefelsäure an und erhitzt länger.

Anthrachinon-monosulfosaures Natron wird mit 3 Teilen Ätznatron zu einer konzentrierten Lauge in Wasser gelöst, geschmolzen, unter Zusatz von Kaliumchlorat; es entsteht das Alizarin nach der folgenden Gleichung:

$$3\,C_{14}H_7O_2\text{-}SO_3Na + 9\,NaOH + 2\,KClO_3 =$$
$$3\,C_{14}H_6O_2(ONa)_2 + 3\,SO_4Na_2 + 2\,KCl + 6\,H_2O.$$

Auch ohne Kaliumchlorat entsteht aus der Monosulfosäure Alizarin, indem Luftsauerstoff auf die Schmelze oxydierend wirkt. Ätznatron und $KClO_3$ werden in den berechneten Mengen angewendet. Die Mischung wird mehrere Tage auf 170° erhitzt, in geschlossenen halbkugeligen Druckkesseln mit Rührwerk, im Ölbade. Die fertige Schmelze wird in Wasser gelöst, worin sich Alizarinnatrium mit tief violettroter Farbe löst, und mit Schwefelsäure versetzt. Alizarin fällt in braunen Flocken aus, welche in Filterpressen filtriert und ausgewaschen werden, und, mit Wasser angerührt, als 10- oder 20prozentige „Paste" in den Handel kommen. In dieser Form wird es von der Zeugfaser besser aufgenommen, als getrocknet oder krystallisiert.

Reines **Alizarin**, $C_{14}H_6O_2(OH)_2$, krystallisiert in orangeroten Nadeln, ist in Eisessig leicht, in Alkohol und Wasser schwer löslich und sublimierbar. Es enthält zwei Hydroxyle in Orthostellung, welche, von phenolartigem Charakter, sich durch Metalloxyde ersetzen lassen. Diese Metallverbindungen, „Alizarinlacke", sind die Farbstoffe; Alizarin allein färbt wenig. Der wichtigste Farbstoff ist Alizarinrot, die Thonerdeverbindung; und das Türkischrot, dieselben mit Fettsäuren verbunden, für Baumwolle und Wolle; der Eisenlack färbt schwarzviolett, der Chromlack braunviolett, der Zinnlack orange. Reines Alizarin, „Alizarin für Blau", giebt mit Thonerde ein blaustichiges Rot; das gewöhnliche Rot wird mit „Alizarin für Rot" erzeugt, welches aus Mischungen von Alizarin mit den beiden

Trioxyanthrachinonen, $C_{14}H_5O_2(OH)_3$: Anthrapurpurin und Flavopurpurin besteht, namentlich aus Anthrapurpurin; Flavopurpurin färbt noch mehr gelb. Diese Trioxyanthrachinone, $C_{14}H_5O_2(OH)_3$, werden ähnlich wie Alizarin aus Mono-, aus den beiden Disulfosäuren des Anthrachinons mit Ätznatron und ClO_3K erschmolzen. — Das in der Krappwurzel enthaltene Purpurin, ein drittes Trioxyanthrachinon, entsteht künstlich bei der Oxydation des Alizarins mit Braunstein und SO_4H_2; es wird im Grofsen nicht hergestellt. Ein viertes Trioxyanthrachinon ist das

Anthragallol, $C_{14}H_5O_2(OH)_3$, erhalten durch Kondensation von Gallussäure mit Benzoësäure. Dasselbe bildet mit Thonerde- und Chrombeizen sehr echte braune Töne, das für Kattundruck sehr ausgedehnt verwendete „Anthracenbraun".

Aus dem Alizarin sind neuerdings mehrere wichtige, durch Echtheit ausgezeichnete Farbstoffe hergestellt worden für chromgebeizte Wolle. Sämtliche als Farbstoffe brauchbare Oxyanthrachinone enthalten 2 Hydroxyle in der Orthostellung. — Durch Behandeln von Alizarin mit 70—80prozentigem Schwefelsäureanhydrid entsteht der Schwefelsäureester eines Oxydationsproduktes, aus welchem durch Wasser ein Dioxyalizarin, $C_{14}H_4O_2(OH)_4$ hervorgeht; dasselbe führt als Farbstoff den Namen Alizarinbordeaux. Ein Tetraoxyalizarin heifst Alizarin-

cyanin. — Beim Nitrieren liefert Alizarin zwei Nitroalizarine. Das eine, als Alizarinorange (wenig) verwendet, giebt, nach der Skraupschen Chinolinsynthese (S. 532) mit Glycerin und Schwefelsäure erhitzt, **Alizarinblau,** $C_{17}H_7NO_2(OH)_2$, welches zum Alizarin in derselben Beziehung steht, wie Chinolin zum Benzol. Alizarinblau ist ein in Wasser ganz unlösliches braunviolettes Pulver, aus Benzol krystallisierend. Es löst sich in Alkalien mit blauer Farbe und giebt mit Chromsalzen einen schön blauen Lack, Wolle und Baumwolle echt färbend. Es bildet, wie alle Alizarinfarbstoffe, mit Natriumbisulfit eine in Wasser lösliche Doppelverbindung, welche als „Alizarinblau S" das gewöhnliche Handelsprodukt ist; durch Erhitzen mit Wasser wird der Farbstoff daraus wieder frei gemacht. Mit dem unlöslichen Blau hat das Färben Schwierigkeiten.

Alizarinblau wird wie Alizarin durch Schwefelsäureanhydrid in Hydroxylderivate umgewandelt, welche als Alizaringrün und Alizarinindigblau (Dioxyalizarinblau) Verwendung finden. — Das zweite Nitroalizarin liefert bei der Reduktion eine Alizaringranat genannte Amidoverbindung, diese giebt ein mit Alizarinblau isomeres Alizaringrün.

In ihrem Verhalten den Alizarinfarbstoffen ähnlich sind Alizarinschwarz (Naphtazarin, ein Dioxynaphtochinon) $C_{10}H_4O_2(OH)_2$ für Wollfärberei und Baumwolldruck; ferner das Galloflavin $C_{13}H_6O_9$(?), ein Oxydationsprodukt der Gallussäure, ebenso für echtes Gelb auf chromgebeizter Wolle und Baumwolle.

Nitroverbindungen.

Die Nitrogruppe (NO_2) besitzt stark farbbildende Eigenschaften; die meisten Nitroverbindungen sind gelb bis orange gefärbt, namentlich solche, welche gleichzeitig Amid oder Hydroxyl enthalten; viele sind brauchbare Farbstoffe. Ihrer früheren Bedeutung ist Abbruch gethan durch die zahlreichen echten gelben Azofarbstoffe, namentlich Echtgelb und Metanilgelb S.

Pikrinsäure, Trinitrophenol, $C_6N_2(NO_2)_3$-OH, der ältest bekannte künstliche organische Farbstoff, schon im vorigen Jahrhundert aus Harzen und aus Indigo gewonnen, später aus Phenol; jetzt stellt man ihn dar aus Para-Phenolsulfosäure und Salpetersäure, wobei die Harzbildung vermieden wird. Pikrinsäure krystallisiert in schwefelgelben Blättchen, ist in kaltem Wasser schwer löslich, schmeckt sehr bitter und ist giftig. Sie ist eine starke Säure und färbt in sauren Bädern Wolle und Seide schwefelgelb, mit einem Stich ins Grünliche. Die Färbung ist nicht waschecht, der Farbstoff wird durch heifses Wasser zum Teil wieder abgezogen, so dafs Pikrinsäure nur noch wenig als Farbstoff verwendet wird. Über ihre Anwendung in der Sprengtechnik s. S. 172.

Dinitro-α-Naphtol, Martiusgelb, $C_{10}H_5(NO_2)_2$-OH, aus α-Naphtolmonosulfosäure und Salpetersäure gewonnen, kommt als Natronsalz in den Handel

und färbt goldgelb, aber auch nicht waschecht. Schmeckt nicht bitter und ist nicht giftig.

Naphtolgelb S, Dinitro-α-Naphtolsulfosäure, aus α-Naphtoltrisulfosäure und Salpetersäure, geht als schwer lösliches Kalisalz und färbt wie Martiusgelb, aber echter; es ist der wichtigste Nitrofarbstoff.

Chinolingelb, ein Abkömmling des Chinolins. Chinolin, C_9H_7N, findet sich in kleiner Menge im Steinkohlenteer, wird bei der Destillation der Chinaalkaloïde neben Homologen gewonnen; am besten wird es nach der Synthese von Skraup, durch Kondensation von Nitrobenzol und Anilin mit Glycerin und konz. SO_4H_2 dargestellt. Die Base von 236° Siedep. ist das Naphtalin des Pyridins, C_5H_5N; es enthält einen Pyridin- und einen Benzolkern gerade so verknüpft, wie das Naphtalin zwei Benzolkerne.

Wird Methylchinolin, Chinaldin, $C_9H_6(CH_3)N$, mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink erhitzt, so entsteht Chinophtalon, $C_6H_4{<}^{CO}_{C=CH-C_9H_6N}{>}O$, dessen Disulfosäure als Natronsalz das Chinolingelb ist. Es färbt rein gelb, ohne rötlichen Stich, ähnlich der Pikrinsäure, aber waschecht; seine Anwendung ist nur wegen des hohen Preises eine beschränkte.

Safranin, $C_{21}H_{20}N_4$, HCl. Dieser schöne basische Rosafarbstoff wird dargestellt durch Oxydation von gleichen Molekülen p-Toluylendiamin, o-Toluidin und Anilin (oder 2 Mol. Anilin); p-Toluylendiamin, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$, erhält man durch Reduktion von Amidoazotoluol, welches aus o-Toluidin stammt. Man verwendet dazu z. B. die Destillate der Fuchsinschmelze. Das Basengemisch wird mit $Cr_2O_7K_2$ oder MnO_2 und Oxalsäure oxydiert, z. B. nach der Gleichung:

$$C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2 + 2\,C_6H_4(CH_3)\text{-}NH_2 + 4\,O = C_{21}H_{20}N_4 + 4\,H_2O.$$

Neben diesem „Tolusafranin" giebt es noch Homologe, z. B. Phenosafranin, $C_{18}H_{14}N_4$, HCl; das technische Produkt ist ein Gemisch. — Safranin färbt tannierte Baumwolle, nach Zumischung gelber basischer Farbstoffe, scharlachrot; Seide schön rosa mit Fluorescenz, ähnlich wie die bläulichroten Eosine. Die Färbungen sind nicht lichtecht.

Ein Safranin der Naphtalinreihe ist das früher viel angewandte, teure Magdalarot, Naphtalinrosa, $C_{30}H_{20}N_4$, HCl.

Indulin. Dem Safranin nahe stehen die zahlreichen Farbstoffe der Indulinreihe. Das einfachste Indulin, $C_{18}H_{15}N_3$, HCl, entsteht durch Erhitzen von Amidoazobenzol mit salzsaurem Anilin. Das ähnliche Nigrosin erhält man aus Nitrophenol, Anilin und salzsaurem Anilin. Durch weiteres Erhitzen mit Anilin entstehen blauere Marken, z. B. Indulin 6 B, $C_{36}H_{27}N_5$, HCl. Diese sehr echten indigoähnlichen basischen

Farbstoffe sind unlöslich in Wasser, indessen giebt es Verfahren, sie beim Druck mit Hilfe von flüchtigen Lösungsmitteln als Tanninverbindungen auf der Faser zu befestigen. Indulin S., Echtblau etc., wasserlösliche Induline erhält man durch Sulfonieren der spritlöslichen. Paraphenylenblau entsteht nach derselben Reaktion, wenn Anilin durch p-Phenylendiamin ersetzt wird.

Methylenblau, $C_{16}H_{18}N_3SCl + ZnCl_2$, einer der wichtigsten blauen Farbstoffe für Baumwolle, wurde 1876 von Caro entdeckt. Man stellt ihn her durch Reduktion von Nitrosodimethylanilin, $C_6H_4(NO)\text{-}N(CH_3)_2$, mittels Schwefelwasserstoff und Oxydation der entstandenen Amidoverbindung, bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff, mit Eisenchlorid. Dabei tritt auf 2 Mol. der Amidoverbindung 1 Atom Schwefel ein und es entsteht Methylenblau. Neuerdings wird die Einführung des Schwefels mit unterschwefligsaurem Natron ausgeführt.

Methylenblau ist ein Abkömmling des Thiodiphenylamins, $NH{<}{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}S$, bezw. des Lauthschen Violetts,

$$N{<}{}^{C_6H_3\text{-}NH_2}_{C_6H_3\text{-}NH_2Cl}{>}S;$$

ersetzt man darin die vier an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome durch Methyle, so resultiert Methylenblau:

$$N{<}{}^{C_6H_3\text{-}N(CH_3)_2}_{C_6H_3\text{-}N(CH_3)_2Cl}{>}S;$$

ein Chlorid, welches von einem Karbinol wie Rosanilin deriviert und zum Tetramethyldiamido-Thiodiphenylamin in der nämlichen Beziehung steht, wie Rosanilin zum Leukanilin.

Methylenblau wird aus seinen Lösungen mittels NaCl und $ZnCl_2$ als Chlorzink-Doppelsalz abgeschieden und in dieser Verbindung in den Handel gebracht. Es ist in Wasser löslich, färbt Wolle schwierig, leicht dagegen tannierte Baumwolle; die Färbung ist ein etwas grünliches Blau und sehr echt.

Oxazine sind Farbstoffe, dem Methylenblau nahestehend und gleich lichtecht; sie enthalten statt Schwefel ein Atom Sauerstoff. Sie entstehen durch Einwirkung der Nitrosoverbindung eines Amins auf Phenole; so dafs Meldolablau (Neublau), $N{<}{}^{C_{10}H_6}_{C_6H_4\text{-}N(CH_3)_2Cl}{>}O$, aus Nitrosodimethylanilin und β-Naphtol. — Gallocyanin (Solidviolett), aus Nitrosodimethylanilin und Gallussäure, bildet einen blauvioletten Chromlack, licht-, luft- und seifenecht, der ausgedehnte Verwendung im Kattundruck findet.

Indophenol, $C_{18}H_{16}N_2O$, durch Oxydation von Dimethyl-Paraphenylen-

diamin und α-Naphtol mit $Cr_2O_7K_2$ dargestellt, ist ein dem Methylenblau analog zusammengesetzter Körper,

$$N \begin{matrix} \diagup C_6H_4 - N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_{10}H_6 - O \end{matrix} ,$$

ein in Wasser unlösliches blaues Pulver von schwach basischen Eigenschaften. Es färbt blau, und zwar auf ähnliche Weise wie Indigoblau, nach voraufgegangener Reduktion, und wird als Zusatz zu Indigoküpen verwendet.

Nitrosofarbstoffe entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenole, so das Solidgrün (Dinitrosoresorcin) aus Resorcin, das Naphtolgrün aus β-Naphtolsulfosäure (Schäffer) u. a.; sie erzeugen mit Eisenbeizen lichtechte grüne Töne.

Anilinschwarz. Einer der wertvollsten, immer mehr an Bedeutung gewinnender künstlicher Farbstoff ist das Anilinschwarz, das beste Schwarz für Baumwollfärberei und Druck. Es scheint nach der Formel $C_{18}H_{15}N_3$ zusammengesetzt zu sein, und bildet ein amorphes schwarzes, in Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Es kommt nicht als fertiger Farbstoff in den Handel, sondern wird unmittelbar auf der Faser erzeugt durch Oxydation von Anilin mit Kaliumbichromat oder -chlorat und Säure; ohne Säure bei Gegenwart von Kupferchlorid, besser noch von Vanadiumsalz, welche Sauerstoff übertragend wirken. (Näheres s. im folg. Abschnitt.) Die Konstitution des Anilinschwarz ist unbekannt; durch weitergehende Oxydation wird es in Chinon, $C_6H_4O_2$, umgewandelt.

Färberei und Zeugdruck.

Waschen, Bleichen und Appretieren der Zeugfasern.

Litt.: Hummel-Knecht, Färberei und Bleicherei, 1891. — Kertész, Anilinfarbstoffe und deren Anwendung, 1888. — Ganswindt, Handbuch der Färberei, 1889. — Lauber, Handbuch des Zeugdrucks, 1886—88. — von Cochenhausen, „Bleichen“ und „Färben“ in Muspratts techn. Chemie, 1886 u. 1889. — Witt, Gespinstfasern, seit 1888 erscheinend. — Dépierre, Appretur der Baumwollgewebe, 1888. — Dépierre, Traité de la teinture et de l'impression des matières colorantes artificielles, 1892. — Nölting-Lehne, Anilinschwarz, 1892. — Sansone, Der Zeugdruck, 1890. — Stein, Die Bleicherei, Druckerei, Färberei und Appretur der baumwollenen Gewebe, 1884.

Historisches (nach Witt). Die Kunst des Färbens und die Anfänge des Bedruckens der Gewebe waren schon in vorhistorischen Zeiten den Chinesen und Indiern bekannt.

Die Chinesen kannten das Leinen und schon im 3. Jahrtausend vor Chr. die Seide, welche von China nach Indien und im 2. Jahrh. vor Chr. nach Kleinasien und Europa gelangte. Im 6. Jahrh. nach Chr. wurde die Seidenraupenzucht nach Byzanz verpflanzt. Den ältesten Ägyptern war als Faserstoff nur Leinen bekannt; die Indier benutzten die Jute; vom 6. Jahrh. vor Chr. an wurde die Baumwolle überall in Asien der gewöhnlichste Gewebstoff. Wolle war im Orient weniger im Gebrauch; die Römer benutzten Wolle, Baumwolle und Leinen.

Bei den alten Indiern war die Zeugfärberei schon sehr ausgebildet und wurde durch die Kasten gepflegt; auch bedruckten sie Zeuge mit Druckformen von Holz. Zur Römerzeit färbte man Gelb mit Färberginster; rot mit Krapp, Kermes, Rotholz und Alkanna; violett mit Purpur; blau mit Waid; grün wurde aus Blau und Gelb gemischt; braun mit Nufsrinde und Katechu; schwarz mit Galläpfeln. Man kannte den Indigo, verstand ihn aber nicht zu lösen. Als Beize wurde allgemein Alaun, auch Vitriole und Weinstein verwendet.

Um 1300 lernte man in Italien (Florenz) die Orseille kennen; ihre Darstellung blieb über 100 Jahre Geheimnis. Durch die Entdeckung Amerikas wurden viele Farbhölzer, Blau-, Rot-, Gelbholz, und namentlich Cochenille bekannt, welche an Stelle des Kermes mit Alaun Karmoisin gab. Um 1530 entdeckte Drebbel den mit Zinnlösung entstehenden Cochenillescharlach. Gegen Ende des Mittelalters wurde die Indigküpe entdeckt, dieselbe verdrängte nach hartem Kampfe den im 16. und 17. Jahrh. in Deutschland und Frankreich sehr

viel gebauten Waid; wiederholt wurde die Anwendung des Indigos mit Todesstrafe bedroht; erst 1737 wurde die Einfuhr von Indigo freigegeben. 1740 erfand Barth die Sächsischblau-Färberei mit Indigosulfosäuren.

Im Anfang des 16. Jahrh. kam der Krappbau aus dem Orient nach Schlesien, Holland und 100 Jahre später nach Südfrankreich; um die Mitte des 18. Jahrh. wurde die Türkischrotfärberei von Griechenland und Adrianopel aus nach Frankreich verpflanzt. Um 1700 entdeckte man in Berlin das Berlinerblau. Eine neue Epoche der Zeugfärberei hat mit der Herstellung der künstlichen Farbstoffe seit 1859 begonnen.

Der Zeugdruck ist, obwohl in seinen Anfängen schon den alten Indiern bekannt, erst seit etwa 1750 in Europa, von Frankreich aus, ausgebildet worden; man bedruckt jetzt namentlich Baumwollzeuge, Kattune. Der Kattundruck wurde zur Grofsindustrie durch Einführung der Baumwollpflanzungen in Amerika seit 1776 (vorher kam die Baumwolle aus Indien), durch die Verarbeitung der Baumwolle in europäischen Baumwollspinnereien seit 1772, durch die Chlorbleiche seit 1795, durch die Erfindung der Dampfmaschinen und namentlich durch die Erfindung des Maschinendrucks mittels kupferner Druckwalzen. Einer der wichtigsten Plätze für Kattundruck ist heute Mülhausen i. E., wo 1746 die erste Baumwolldruckerei gegründet wurde. Die heutigen Druckmethoden sind erst im Laufe dieses Jahrhunderts erfunden worden und befinden sich in raschem Fortschreiten; auch im Kattundruck haben die künstlichen Farbstoffe und die organische Chemie eine gänzliche Umwälzung hervorgebracht, und das früher einfache Gewerbe sehr kompliziert.

Faserstoffe.

Man unterscheidet pflanzliche und tierische Faserstoffe; erstere bestehen wesentlich aus Cellulose, letztere aus stickstoffhaltigen, fast noch ganz unerforschten organischen Substanzen.

Die Baumwolle, die Samenhaare der Frucht der Baumwollpflanze, *Gossypium*, wird in Ostindien und in den Südstaaten Nordamerikas gebaut. Die Haare bestehen aus einzelnen langgestreckten Zellen von 1—4 cm Länge, bis 0,04 mm breit, etwas spiralig gerollt, im Innern hohl s. Fig. 167. Sie enthalten neben Cellulose aufsen eine dünne Schicht der Cuticula, dazu etwas Harze, Fette, Stickstoffsubstanz und Farbstoffe, zusammen etwa 5 %, welche durch das Bleichen gröfstenteils entfernt werden. Die Baumwollcellulose selbst wird durch verdünnte Säuren in der Kälte kaum angegriffen; darauf eintrocknende Säuren machen sie mürbe und brüchig, namentlich beim Erwärmen; konz. Mineralsäuren wirken rasch zersetzend. Gegen Alkalien ist Baumwolle noch beständiger als gegen Säuren; sie verträgt längeres Kochen mit stark verdünnten Alkalien ganz ohne Veränderung, wenn die Luft abgehalten wird. Chlorkalk wirkt bei längerer Einwirkung zersetzend, noch mehr bei Gegenwart von Säuren; als erstes Oxydations-



Fig. 167.

produkt entsteht die „Oxycellulose“, welche die basischen Farbstoffe und Metalloxyde wie Wolle fixiert. In Kupferoxyd-Ammoniak quillt Baumwolle auf und löst sich; die Cuticula bleibt ungelöst.

Für die Färbung der Baumwolle ist ihr Hohlraum von Bedeutung, welcher osmotisch Lösungen festhält; unreife Haare, welche den Hohlraum nicht besitzen, färben sich viel schwerer. Die Hohlräume und die spiralige Beschaffenheit der Faser machen die Baumwollgewebe leicht und elastisch.

Die Leinenfaser ist die Bastfaser vom Flachs, *linum usitatissimum*, jetzt vorzugsweise in Irland, Belgien und den Ostseeländern gebaut. Um den Bast vom innern Holz und der äufseren Rinde zu trennen, wird die abgeschnittene Pflanze nach dem Abriffeln der Samenkörner „gerottet“, d. h. in stehendem Wasser dicht geschichtet einem Fäulnisprozefs überlassen (auch Tauröste); die mürbe gewordenen verholzten Teile werden durch „Klopfen“, „Brechen“, „Schwingen“ und „Hecheln“ von der Bastfaser getrennt.

Die einzelnen Fasern, Fig. 168, sind 2—3 cm lang, dickwandig, mit engem zentralem Hohlraum, glatt, stark glänzend, gebändert, an den Enden zugespitzt, weniger elastisch als Baumwolle und die Wärme besser leitend, daher kalt anzufühlen. Gegen chemische Agentien verhält sich Flachsfaser ganz wie Baumwolle; die beigemengten Fette, Farbstoffe, namentlich die der reinen Faser noch anhaftende Pektinsäure können durch Alkalien entfernt werden. Sie läfst sich weniger leicht färben als Baumwolle. — Die früher blühende Leinenindustrie in Deutschland ist sehr zurückgegangen; Baumwolle ist mehr und mehr an Stelle des Leinens getreten.


Fig. 168.

Der Hanf, die Bastfaser von *Cannabis sativa,* ist der Flachsfaser sehr ähnlich und wird ebenso zubereitet.

Die Jute, die Bastfaser von Tiliaceen Ostindiens, besteht wesentlich aus „Bastose“, einer Verbindung der Cellulose mit einem gerbsäureähnlichen Stoff; die Bastose wird durch Säuren leicht zersetzt. Sie läfst sich mit basischen Farbstoffen leicht färben wie Wolle.

Die Schafwolle, Fig. 169 besteht aus geschuppten Fasern von 2—25 cm Länge (Fasern von kurzem und von langem „Stapel“), gekräuselt, sich leicht verfilzend und sehr elastisch. Die Fasern sind aus Bündeln einzelner Zellen zusammengesetzt und dachziegelartig mit hornigen Schuppen bedeckt. Je nach der Art und der Ernährung des Schafes ist die Faser feiner und weicher bezw. gröber und gröfser; die edelste Wolle giebt das Merinoschaf; der günstigste Boden für das Schaf ist Australien, wohin es importiert wurde; die australische Schafwolle beherrscht jetzt den Wollmarkt.


Fig. 169.

Die Rohwolle enthält viel Schweifs und Wollfett, von denen sie durch Waschen mit Wasser und Seife befreit wird (S. 123 und 318). Die gewaschene Wolle wird versponnen, die langstapelige zu Kammgarn, die kurzstapelige zu Streichgarn.

Die stickstoff- und schwefelhaltige Wollsubstanz, als „Keratin“ bezeichnet, wird wie alle Horngewebe schon durch ganz verdünnte Alkalien beim Erwärmen gelöst und schliefslich in Amidosäuren, Fettsäuren, Ammoniak und Schwefelwasserstoff zerlegt; verdünntes Ammoniak wirkt in der Kälte nicht ein, auch neutrale Seifen wirken selbst in der Wärme nur wenig. Kochen mit Wasser bewirkt Schrumpfen und Verfilzung der Fasern, und allmählich Lösung. Gegen verdünnte Säuren ist Wolle ziemlich beständig. Chlor und Chlorkalk wirken rasch zersetzend; Chlorbleiche ist daher ausgeschlossen. — Als erstes Umwandlungsprodukt der Wollsubstanz durch kochende Alkalien oder Wasser ist die in Wasser lösliche Lanuginsäure aufgefunden, eine den Proteïden nahe stehende N- und S-haltige Säure, welche beim Färben der Wolle eine wichtige Rolle spielt.

Shoddywolle oder Kunstwolle wird die aus getragenen Kleidern wiedergewonnene Wolle genannt; man trennt sie von beigemengter Pflanzenfaser durch „Karbonisieren“, durch Tränken mit verdünnter Schwefelsäure (Salzsäure, $AlCl_3$, $MgCl_2$), Ausschleudern und Erhitzen auf 100—125° bei Luftzutritt; Baumwolle und Cellulose überhaupt wird dadurch in bröckeliges Pulver verwandelt, welches durch Ausklopfen entfernt werden kann.

Der Schafwolle ähnlich sind Alpacca von der Kamelziege Südamerikas, Mohair von der Angoraziege, Kaschmir von der Kaschmirziege, Kamelwolle etc. — Die tierischen Haare unterscheiden sich von der Wolle durch geringere Kräuselung und gröfsere Glätte.

Seide, der edelste Faserstoff, ist das Gespinst der Seidenraupe, die echte von *Bombyx mori*, welche, aus China stammend, jetzt in Italien, China, Japan, Canton, Frankreich, Syrien, Indien und den Mittelmeerländern auf dem dort gedeihenden Maulbeerbaum gezüchtet wird. Die Raupe spinnt sich vor der Verpuppung in einen Cocon ein, den sie aus einem der Seidendrüse entstammenden, etwas klebrigen Doppelfaden, von 1000 m Länge und mehr, webt. Zur Gewinnung der Seide wird die Puppe nach dem Einspinnen getötet, der Cocon in siedendem Wasser aufgeweicht und abgehaspelt; die abgehaspelte Seide heifst Rohseide; die Abfälle werden zu Floret- und Chappeseide versponnen.



Fig. 170.

Der Seidenfaden, Fig. 170, bildet ein ununterbrochenes Ganze, strukturlos, glatt und durchscheinend, sehr elastisch, stark glänzend und sehr fest; beim Biegen knisternd. Er besteht zu etwa $^2/_3$ aus Fibroin, $C_{15}H_{23}N_5O_6$(?),

aufsen umhüllt von dem sauerstoffreicheren Sericin (Seidenleim, Bast); letzteres löst sich in warmer Seifenlösung zu einer leimartigen Flüssigkeit. Fibroïn wird von Seifenlösung schwerer angegriffen. Beide Stoffe werden von Alkalien, auch kohlensauren, sowie von Kupferoxyd-Ammoniak rasch gelöst, gegen verdünnte Säuren sind sie beständiger. Die Seide ist sehr hygroskopisch; vor dem Kauf bestimmt man allgemein den Wassergehalt derselben durch Trocknen, „Konditionieren". Seide saugt Farbstoffe, Tannin und manche Salze in Lösung auf und hält sie fest.

Die wilden Seiden, z. B. Tussurseide, stammen von anderen Seidenspinnern, deren Cocons aus mehreren Fäden verworren gewebt sind und sich nicht abhaspeln lassen. Seitdem man gelernt hat, auch kurze Fädchen zu verspinnen, sind die wilden Seiden sehr in Aufnahme gekommen, sie sind z. T. sehr fest, enthalten keinen Seidenleim, sind aber meist dunkeler gefärbt, als die hellgelbe echte Rohseide.

Künstliche Seide spinnt Chardonnet aus einer dicken Kollodiumlösung, so dafs die Fäden sofort fest werden; die explosiven Eigenschaften derselben sollen durch Behandeln mit NO_3H und anderen Mitteln vermindert werden. Diese Kollodiumseide besitzt hohen Glanz und läfst sich leicht färben; bei weiterer Verminderung ihrer Verbrennlichkeit ist ihre Verwendung zu erwarten.

Bleichen.

Unter „Bleichen" versteht man nicht nur die Entfernung färbender Stoffe, sondern der die Faser verunreinigenden Stoffe überhaupt; dieselben verhindern ein gleichmässiges Färben und Bedrucken der Zeuge. Früher bleichte man mittels Rasenbleiche, durch Besprengen der auf Rasen ausgebreiteten Zeuge oder Garne im Sonnenlicht; dabei entsteht Ozon, vielleicht auch Wasserstoffsuperoxyd, welche die Farbstoffe und andere Veruneinigungen oxydieren. An Stelle dieser nur noch im Kleinen üblichen Methode ist seit 100 Jahren die sehr viel billigere und rascher verlaufende chemische Bleiche getreten. Die Farbstoffe des Leinens und der Baumwolle werden durch ganz verdünnte Chlorkalklösung zerstört, und zwar wesentlich ohne Zusatz einer Säure. Man breitet in der Regel die mit der Chlorkalklösung getränkten Zeuge an der Luft aus, so dafs die Kohlensäure der Luft die unterchlorige Säure langsam frei macht; der Rest des Chlorkalks wird dann im Zeug mit Salzsäure zersetzt, welche Chlor entwickelt. Unterchlorige Säure sowohl wie Chlor wirken bei Gegenwart von Wasser wesentlich oxydierend, z. T. auch chlorierend. Konzentriertere Lösungen von Chlorkalk, noch mehr freies Chlor in erheblichen Mengen greifen die Cellulose selbst an; bei vorsichtiger Anwendung des Chlorkalks wird jedoch die Faser durch die Chlorbleiche nicht mehr geschwächt als durch die Rasenbleiche.

Nur die Pflanzenfasern vertragen Chlorbleiche; Wolle und Seide

werden, wenn überhaupt, mit Schwefliger Säure oder Wasserstoffsuperoxyd gebleicht. Wolle wird nur für den Druck einer Chlorkalkpassage unterworfen, da auf dem so behandelten Gewebe die aufgedruckten Farbstoffe leichter fixiert werden.

Der Chlorbleiche geht stets die noch wichtigere Behandlung der Pflanzenfaser mit Alkalien und Säuren vorauf. Die Baumwollgewebe und -garne enthalten aufser den aus dem Rohstoff stammenden Beimengungen der Cellulose (S. 536) noch die stärkemehlhaltige Weberschlichte, Fette, Öle, Schmutz und Schweifs, welche beim Spinnen bezw. Weben hineingebracht sind. Verdünnte Ätzlaugen verseifen die Fette und machen andere Verunreinigungen löslich, auch die Farbstoffe zum Teil, so dafs dieselben nachher durch Waschen herausgehen. Erst nach dieser Behandlung kann die Faser durch Chlorkalk schneeweifs gebleicht werden.

Bleichen der Baumwolle. Die Baumwolle wird als versponnenes Garn oder meistens als Gewebe gebleicht. Das vom Weber kommende Zeug macht in den Zeugdruckereien, vor dem Bedrucken, folgende lange Reihe von Behandlungen durch.

1. Sengen. Die Fäserchen, welche die Oberfläche des Zeuges rauh machen, würden beim Drucken die Farben verschmieren. Man entfernt sie durch Sengen auf einer oder auf beiden Seiten. Man zieht den Kattunstreifen (60—120 m lang und $^3/_4$ m breit) rasch über rotglühende rotierende Eisentrommeln, welche von durchziehenden Feuergasen innen geheizt werden; oder besser in Gassengemaschinen über eine Reihe von Bunsenschen Gasflammen, wobei die durch Bürsten aufgerichteten Fäserchen verbrennen. Etwa nachglimmende Funken werden durch Abstreichmesser gelöscht. Alsdann folgt:

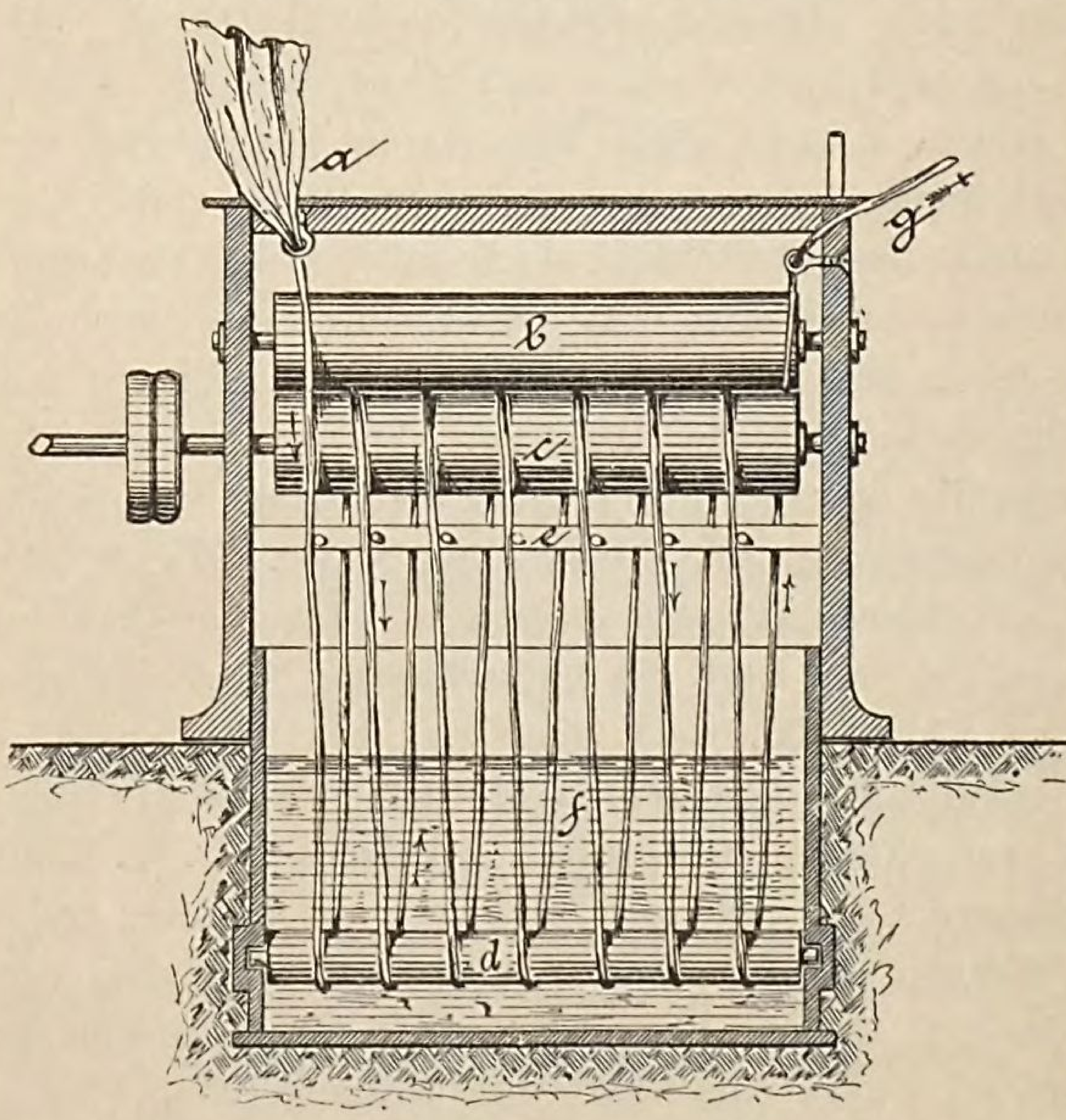


Fig. 171.

2. Waschen mit Wasser und

3. Kalken. Das Zeug wird durch Kalkmilch gezogen und innig damit getränkt. Dazu dienen, ebenso auch zum Waschen, Chloren und Säueren, Walzenwaschmaschinen („Clapôt") Fig. 171. Das Zeug tritt, durch einen Porzellanring bei a zu einem schmalen Strang zusammengenommen, in die mit Kalkmilch (Wasser,

Chlorkalk, Säure), gefüllte Kufe f, geht um die Holzwalze d herum und wird zwischen den Holzwalzen b c ausgedrückt. Der Vorgang wiederholt sich mehrere Male; Holzpflöcke e halten die einzelnen Bänder auseinander. Darauf wird mit Kalkwasser im Druckkessel auf $^3/_4$ bis $1\,^1/_2$ Atm. Überdruck erhitzt, „gebäucht“ (früher wurde in offenen Kesseln gekocht); am besten im Bäuchkessel von Mather & Platt, einem liegenden Kessel, in welchen die Zeuge in einem hölzernen Lattenwagen hineingefahren werden; durch aufsen angebrachte Rohre mit Centrifugalpumpe wird die Flüssigkeit von unten wieder nach oben auf die Zeuge gehoben, so dafs durch den Kreislauf der Flüssigkeit die Einwirkung derselben eine gleichmäfsige wird. Das Bäuchen dauert je nach Konzentration des Kalkwassers und nach Druck 3 bis 6 Stunden. Alsdann folgt gründliches

4. Waschen mit Wasser, dann Waschen mit ganz verdünnter Salzsäure von $^1/_2$—1° Bé, weniger gut Schwefelsäure von 2—3° Bé, wodurch die Kalkseifen zersetzt und der Kalk gelöst wird; dann wieder Waschen mit Wasser; dann in der Regel ein

5. Bäuchen mit verdünnter Natronlauge ($1\,^1/_2$° Bé), worin Colophonium zu Harzseife gelöst ist, oder auch mit Soda, zum Lösen der freien, im Zeug festgehaltenen Fettsäuren; Ätznatron und Harzseife vervollständigen die reinigende Wirkung des Kalks und lösen namentlich auch einen Teil der färbenden Stoffe. Das Tränken mit dieser Alkalilauge und das Bäuchen selbst geschieht wie mit Kalk; die Kalkbäuche wird bei Anwendung von Ätznatron neuerdings häufig fortgelassen. Nach dem Waschen mit Wasser folgt nunmehr das

6. Chloren. In Behältern von Cement wird Chlorkalk zu einer Flüssigkeit von $^1/_4$—$^1/_2$° Bé gelöst; die Zeuge werden mit der vom Niederschlag getrennten Flüssigkeit in dem Apparat Fig. 171 getränkt und dann einige Stunden an der Luft auf reinen Kieselsteinen ausgebreitet. Nachdem der gröfste Teil des Chlorkalks durch Oxydationswirkung verzehrt ist, wird

7. gesäuert, durch verdünnte Salzsäure gezogen, wobei besondere Vorsicht geboten ist, da reichlich entwickeltes Chlor, z. B. aus anhängenden Klümpchen Chlorkalk, das Zeug zerfressen würde. Nach einer neuen Wasserwäsche, Schleudern in Centrifugen und Trocknen folgt zuletzt das

8. Scheren; an der Oberfläche des Zeugs hat sich wieder ein Flaum gebildet; man entfernt diesen nicht durch Sengen, weil dadurch das Zeug wieder gebräunt würde, sondern durch Scheren; das Zeug wird an rasch rotierenden Walzen vorbeigezogen, welche spiralig mit Messern besetzt sind und mit Hilfe eines glatten, die Fasern aufrichtenden Messers dieselben scherenartig abschneiden. Nach dem „Ausklopfen“ (wozu sinnreiche Klopfmaschinen mit Staubexhaustoren) und Glätten im Kalander ist das Zeug zum Bedrucken fertig.

Soll Baumwollzeug oder -garn im Ganzen gefärbt werden, so ist ein so gründliches Bleichen nicht erforderlich; man beschränkt sich in der Regel auf Waschen und Bäuchen. Weifse Ware wird schwach gebläut. Baumwollgarne, welche dunkel gefärbt werden sollen, bleicht man überhaupt nicht.

Leinen wird ähnlich gebleicht wie Baumwolle, zuweilen noch mittels Rasenbleiche, z. B. in Irland; in der Regel aber ebenfalls unter Anwendung von Chlorkalk.

Bleichen der Wolle. Die gewaschene lose Wolle wird zum Verspinnen mit Ölen eingefettet, welche vor dem Färben wieder entfernt werden müssen. Das geschieht durch Waschen mit gefaultem Harn oder mit reinem Ammoncarbonat, oder mit Seifenlösung (wozu besonders leicht lösliche Kali- und Oleïnseifen geeignet) oder mit verdünnter Sodalösung, von 0,5—1,5° Bé bei 50° C. Hartes Wasser erzeugt, namentlich bei Seifenwäsche, fleckige Niederschläge.

Die Wolle wird nur dann einem eigentlichen Bleichprozefs unterworfen, wenn sie weifs bleiben oder sehr hell gefärbt werden soll. Man bleicht in der Regel mit Schwefligsäuregas; das Garn wird in der gemauerten „Schwefelkammer" aufgehängt; unten in einem eisernen Topf wird Schwefel, etwa $^1/_{12}$ vom Gewicht der Wolle, verbrannt. Man läfst die Wolle einige Stunden in dieser Atmosphäre verweilen. Zeuge werden besser durch die Schwefelkammer, in welche Schweflige Säure von aufsen eingeleitet wird, langsam hindurchgezogen. Oder man bleicht nafs mit Lösungen von Natriumbisulfit. Die Schweflige Säure scheint zum Teil reduzierend auf die Farbstoffe zu wirken, zum Teil sich mit ihnen zu löslichen Verbindungen zu vereinigen. Die Entfärbung ist nicht dauernd; nach längerem Waschen und Luftzutritt kommt die Farbe zum Teil wieder zum Vorschein.

Viel besser wird Wolle und tierische Faser überhaupt durch Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2, gebleicht. Dasselbe kommt zu diesem Zweck in etwa 3prozentiger Lösung in den Handel, ist aber leider für eine allgemeine Verwendung noch zu teuer, auch zu wenig und nur in saurer Lösung haltbar. Man verwendet die käufliche Flüssigkeit, stark verdünnt und mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Wasserstoffsuperoxyd dient auch im Grofsen zum Bleichen von Seide, Federn, Haaren, Borsten, Elfenbein, Knochen etc.

In neuerer Zeit ist das billige Natriumsuperoxyd Na_2O_2 an Stelle des Wasserstoffsuperoxyds im Handel zu haben. Dasselbe wird durch Überleiten von Luft über Natrium erhalten. Bei der Billigkeit des Materials und seinem hohen Gehalt an aktivem Sauerstoff (20 %) scheint das damit vorgeschlagene Bleichverfahren eine Zukunft zu haben.

Fertige Wollgewebe, ungefärbt und gefärbt, werden häufig „gewalkt", d. h. mit Seifen- — oder Soda- — oder Ätzammoniaklösung kräftig mechanisch bearbeitet, wodurch das Gewebe gereinigt, namentlich aber auf der Oberfläche verfilzt und geschmeidig wird (Tuch).

Die Seide wird vor dem Färben „entschält", d. h. der Seidenleim wird durch Lösen entfernt, wodurch die Seide an Glanz und Schönheit wesentlich gewinnt und die Farbstoffe gleichmäfsiger aufnimmt, aber sehr an Gewicht verliert.

Die Rohseide wird zunächst „degummiert", d. h. mit starker fast siedender neutraler Seifenlösung behandelt, welche den Seidenleim löst; die gelöste „Bastseife", eine klebrige Flüssigkeit, wird in der Seidenfärberei verwendet. Nach dem Degummieren folgt das „Weifskochen", Kochen der in Hanfsäcke einge-

schlossenen Seide in verdünnterer Seifenlösung, wodurch der Rest des Seidenleims entfernt wird und Weifse und Glanz hervortreten; dann folgt Waschen mit dünner Sodalösung und mit Wasser. Durch das Entschälen verliert die Seide 20—30% an Gewicht.

Souple-Seide ist eine nur teilweise entschälte Seide. Das Souplieren besteht in einem Weichmachen in ganz schwacher Seifenlösung, Bleichen mit verdünntem Königswasser und Kochen mit sehr verdünnter Weinsteinlösung. Die Seide schwillt etwas an und wird geeigneter zum Färben. — Wilde Seiden werden mit Schwefliger Säure gebleicht, oder viel besser und jetzt meistens mit Wasserstoffsuperoxyd.

Färben.

Die Verwandtschaft der verschiedenen Gespinstfasern zu den Farbstoffen ist eine sehr ungleiche. Die tierischen Fasern nehmen die meisten Farbstoffe aus Lösungen leicht auf und halten sie fest gebunden; die pflanzlichen dagegen können meistens nur mit Hilfe von Befestigungsmitteln, „Beizen", „Mordants" gefärbt werden.

Andererseits sind die Eigenschaften der Farbstoffe in Bezug auf ihre Verwendung zum Färben sehr verschieden. Man unterscheidet zunächst mit Bancroft (1794) substantive und adjektive Farbstoffe, von Hummel auch „monogenetische" und „polygenetische" genannt. Substantive oder monogenetische Farbstoffe sind solche, welche für sich allein färben, wie Indigoblau, Fuchsin, ganze Farbstoffe, welche nur eine Färbung auf der Faser erzeugen können. Adjektive oder polygenetische Farbstoffe dagegen, wie Alizarin und Hämateïn (Blauholz), sind für sich allein, obwohl oft gefärbt, noch keine Farbstoffe, sie werden erst zu solchen durch Verbindung mit Thonerde, Eisen-, Chrom- oder Zinnoxyd oder anderen Basen, und erzeugen mit diesen ganz verschiedene Farbstoffe; Alizarinthonerde ist rot, Alizarineisen schwarzviolett; Hämateïnthonerde ist blau, Hämateïn-Chromoxyd schwarz u. s. f. Die adjektiven Farbstoffe bedürfen daher stets, auch für tierische Fasern, um zu färben, der Mitwirkung eines Metallsalzes, welches ebenfalls Beize genannt wird.

Die Begriffe substantiv und monogenetisch, und ebenso adjektiv und polygenetisch, decken sich nicht ganz. Fuchsin und die Eosine sind monogenetische Farbstoffe, aber für Baumwolle, auf welcher sie nur mittels Beizen aufgefärbt werden können, adjektiv; andererseits sind manche stets adjektive Farbstoffe, z. B. Alizarinblau, monogenetisch, insofern es mit allen Beizen, nur mehr oder weniger nüanziert, blau färbt.

Das Färben beruht in der Regel auf der Erzeugung eines unlöslichen färbenden Stoffs, meist einer chemischen Verbindung des Farb-

stoffs, innerhalb der Faser. Nach Knecht spaltet die Wollfaser beim Erhitzen mit Basen, langsam schon mit Wasser und wahrscheinlich auch beim Färben, die Lanuginsäure ab, eine in Wasser lösliche amorphe Amidosäure mit 41,6 % C, 31,4 % O, 16,3 % N, 7,3 % H und 3,4 % S, welche saure und basische Eigenschaften zugleich besitzt und mit den basischen und den sauren substantiven Farbstoffen unlösliche Niederschläge bildet. Beim Färben mit Fuchsin, salzsaurem Rosanilin, entsteht in der Wollfaser rotes lanuginsaures Rosanilin, während die Salzsäure, an ein basisches Spaltungsprodukt der Wolle gebunden, vollständig in Lösung bleibt. Ebenso werden die Säuren der Säurefarbstoffe, z. B. Naphtolgelb S, von der Lanuginsäure zu unlöslichen Salzen gebunden. Dafs beim Färben der Wolle stets gefärbte Salze entstehen, geht auch daraus hervor, dafs Wolle auch die farblose Rosanilinbase mit der Farbe der Rosanilinsalze anzieht, und die Sulfosäuren ebenso mit der Farbe der Salze, nicht mit derjenigen der freien Säure, wo deren Färbungen verschieden sind (Nietzki).

Ähnliche chemische Vorgänge vollziehen sich beim Beizen der Wolle. Kocht man Wolle mit Alaunlösung, so wird die Thonerde von der Lanuginsäure gebunden, während die Schwefelsäure in Lösung bleibt; die lanuginsaure Thonerde bildet dann beim Färben mit den adjektiven Farbstoffen gefärbte Doppelsalze. Auch Gerbsäure und Chromsäure werden von der Lanuginsäure gebunden.

Die Baumwolle und die Cellulose überhaupt enthält keine, die basischen oder sauren substantiven Farbstoffe bindenden Bestandteile; sie wird von diesen in der Regel nicht dauernd gefärbt. Die Farbstoffe werden wohl, z. B. mittelst der Hohlräume (S. 536) durch Osmose aufgenommen, können aber durch Waschen mit kaltem Wasser gröfstenteils wieder abgezogen werden. Dasselbe gilt von den Beizen, wie Alaun, Thonerdeacetat etc.; am leichtesten werden Gerbsäure und gewisse oxydierte Ölsäuren, von den basischen Beizen die Sesquioxyde, Al_2O_3, Fe_2O_3 und Cr_2O_3 gebunden. In der Regel müssen die Beizen, um in gröfserer Menge dauernd fixiert zu werden, durch Kuhkot, Phosphate, Sodalösung, Brechweinstein, bezw. durch Dämpfen in der Faser in unlöslicher Form niedergeschlagen werden. Ebenso die Farbstoffe, welche von den befestigten Beizen zu unlöslichen Doppelverbindungen gebunden werden. — Die oberflächlich zu „Oxycellulose" oxydierte Baumwolle (S. 537) vermag vermöge ihrer sauren Eigenschaften unmittelbar basische Farbstoffe zu binden.

Es läfst sich das Färben und Beizen der Wolle sowohl wie der Baumwolle in den meisten Fällen auf die Erzeugung von unlöslichen Verbindungen der Farbstoffe innerhalb der Faser zurückführen. Witt fafst das Färben, zunächst mit substantiven Farbstoffen, als einen

Lösungsvorgang auf. Er hält die mit Fuchsin gefärbte Seidenfaser für eine erstarrte Lösung, ähnlich z. B. einem gefärbten Glase. Die Seidenfaser entzieht einer wässerigen Fuchsinlösung leicht allen Farbstoff, schon in der Kälte, weil derselbe in dieser Faser viel leichter löslich ist, als in Wasser, ähnlich wie Äther einer wässerigen Lösung das Resorcin entzieht. Die gefärbte Seidenfaser besitzt die Farbe der Lösung, und nicht die des festen (grünschillernden) Fuchsins, ebenso zeigt die mit Eosin gefärbte Seidenfaser die Fluorescenz der Eosinlösung, welche festes Eosin nicht besitzt. Setzt man dem durch Seide entfärbten Fuchsinbade Alkohol hinzu, so geht der Farbstoff wieder in das Bad zurück, weil Alkohol denselben leichter löst als Seide. Baumwolle dagegen löst Fuchsin, und die meisten Farbstoffe überhaupt, viel schwerer als Wasser und vermag dieselben deshalb aus der Farblösung nicht anzuziehen, ebensowenig wie sich aus einer wässerigen Resorcinlösung das Resorcin durch Schütteln mit Benzol entziehen läfst. Nur die Baumwollfarbstoffe (Benzidinfarbstoffe) sind in Baumwollfaser leichter löslich als in Wasser, doch ist es zweckmäfsig, die Löslichkeit derselben in Wasser durch Zusatz von Salzen zu verringern. Wolle löst die Farbstoffe ähnlich wie Seide, nur etwas schwerer; auch die Beizen werden von den Faserstoffen durch Lösung aufgenommen.

Diese Theorie erklärt viele Färbungserscheinungen in einfachster Weise, insonderheit die Thatsache, dafs die Aufnahmefähigkeit eines Faserstoffs für einen Farbstoff wesentlich mit bestimmt wird durch die Natur und die Masse des Lösungsmittels; nur durch sehr viele Faser kann ein Färbebad völlig erschöpft werden; und die Menge des gebundenen Farbstoffs scheint nicht durch stöchiometrische Zahlen ausgedrückt werden zu können. Die „Lösungstheorie“ ist auch verschieden von der „mechanischen“ Theorie, wonach die Farbstoffmoleküle mechanisch in den Fasern abgelagert werden. Letzteres ist der Fall z. B. beim Färben mit Indigküpe, mit Anilinschwarz, sowie mit denjenigen Mineralfarbstoffen, welche aus Lösungen innerhalb der Faser in fester Form ausgeschieden werden, wie Berlinerblau; mit Indigküpe gefärbte Fasern besitzen die Farbe und den Oberflächenglanz des festen Indigblaus. Indessen mufs wohl die Lösungstheorie einstweilen auf substantive Farbstoffe beschränkt bleiben, und weiter ist sie auch für das Färben und Beizen der Wolle mit der chemischen Theorie Knechts in Einklang zu bringen. Man kann sich vorstellen, dafs, wenn die durch lanuginsaures Rosanilin gefärbte Wolle mit Alkohol behandelt wird, das Rosanilinsalz als solches vom Alkohol gelöst wird, oder auch dafs durch das gute Lösungsmittel eine Dissociation des lanuginsauren Salzes bezw. eine Zurückverwandelung in salzsaures Salz hervorgerufen wird.

Alle Färbungs- und Beizvorgänge von einem Gesichtspunkte aus zu erklären, ist heute kaum möglich, bald wiegen chemische, bald mechanische Vorgänge vor. Vieles ist überhaupt noch nicht zu erklären.

Seide wird im allgemeinen ähnlich gefärbt wie Wolle; Leinen ähnlich wie Baumwolle. Jute, welche einen mit einem gerbsäureähnlichen Stoff verbundene Cellulose, die „Bastose“ enthält, verhält sich den Farbstoffen gegenüber ähnlich wie tannierte Baumwolle oder Wolle.

Als Färbeapparate dienen in der Regel Kufen von Holz; wo angängig auch von Kupfer oder Eisen; event. mit darin liegendem Dampfrohr zum Erwärmen des Bades. Fig. 172 giebt eine allgemein zum Färben von Zeugen (auch zum Waschen) verwendbare gedeckte Holzkufe, durch eine Holzwand in zwei Abteilungen geteilt. In a wird gefärbt, indem das Zeug ohne Ende mittels des Drehkreuzes e gleichmäfsig durch das Färbebad gezogen wird; in b kann während des Färbens Farbstoff zugesetzt, durch Kupferrohr d kann erwärmt werden. Der Siebboden c mit Filtertuch dient zum Filtrieren, was in der Regel nicht üblich, aber sehr angebracht ist.

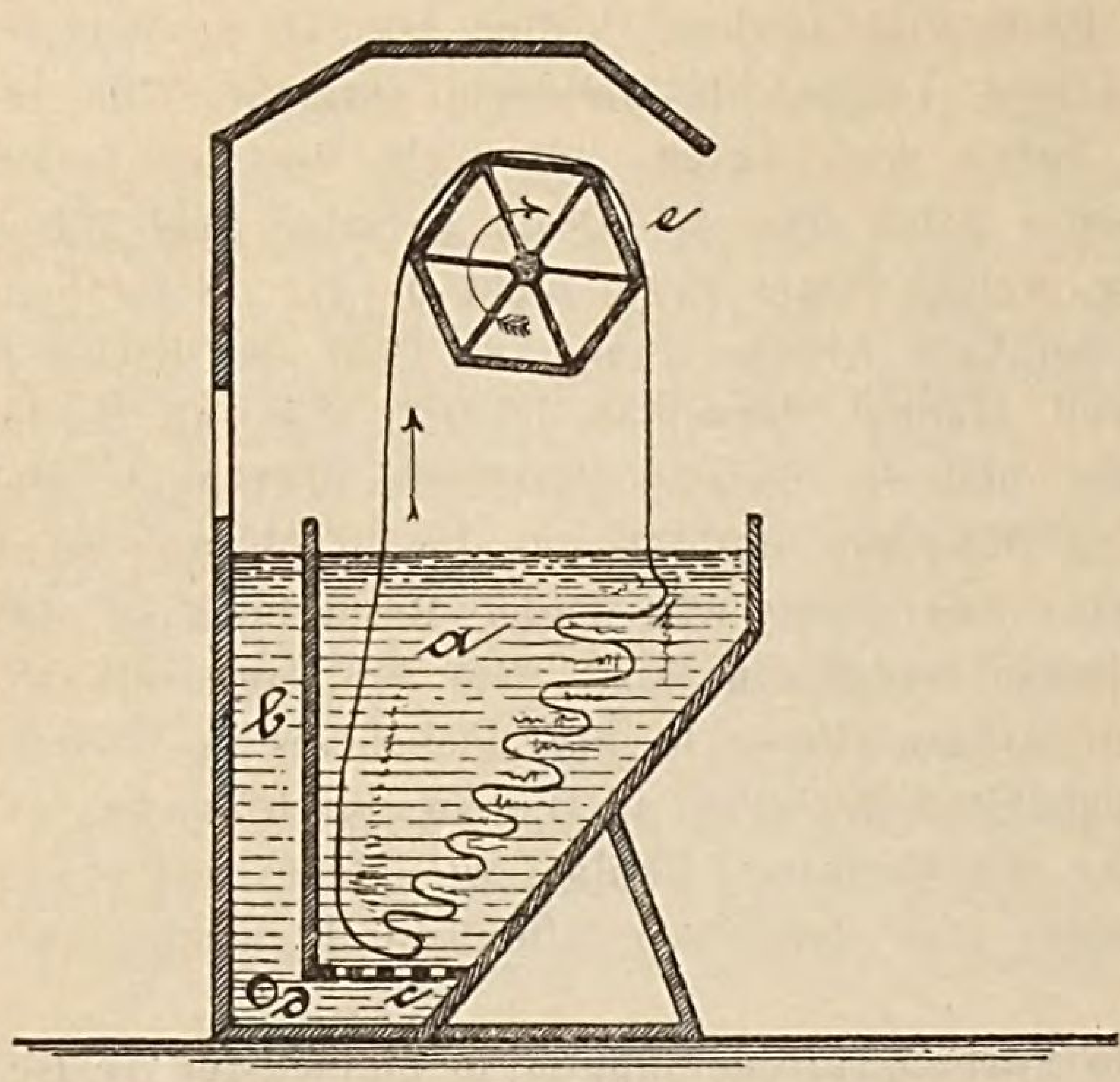


Fig. 172.

Zum Färben der Garne braucht man niedrige Kufen mit vielen auf dem Rande aufliegenden kantigen, durch Maschinen gedrehten Wellen, so dafs die darauf hängenden Garnsträhne gleichmäfsig durch die Flüssigkeit gezogen werden. Oder man hängt das Garn auf Gestelle, die man durch das Bad zieht; sehr häufig färbt man Garne nur mit Handarbeit durch Aufhängen auf Stöcke und Umziehen; oder man läfst das aufgehängte Garn ruhen und bewegt die Färbekufe. Nach dem Färben wird durch Drehen ausgerungen und gewaschen.

Auch ungesponnene Faserstoffe werden viel gefärbt, namentlich Wolle („in der Wolle“ gefärbt, im Gegensatz zu: „im Garn“ oder „im Zeug“ gefärbt); dazu dienen grofse Kufen, in denen die Faserstoffe mit Holzstäben bewegt werden; zum Färben in der Wolle eignen sich nur solche Farbstoffe, welche das event. nach dem Weben erfolgende Walken (S. 542) vertragen können.

Wasser in der Färberei. Dafs zum Färben, Bleichen und Waschen in der Regel nur weiches Wasser brauchbar ist, wurde schon S. 39 und 40 erwähnt, und zwar sind nicht blofs die Kesselsteinbilder, die Bicarbonate der Erdalkalien und der Gips schädlich, sondern ebenso leicht lösliche Salze, wie SO_4Mg, $MgCl_2$, $(SO_4)_3Al_2$. Die adjektiven Farbstoffe namentlich verbinden sich z. T. mit Erdalkalien und Schwermetallen des Wassers zu gefärbten Lacken, welche verloren gehen oder

unreine Färbungen geben; eisenhaltiges Wasser modifiziert das Alizarinrot erheblich und entwertet es; überhaupt verläuft das Färben unregelmäfsig. Eine gewisse Menge Kalk im Wasser ist dagegen für gewisse Farben, z. B. Alizarinrot, geradezu erforderlich.

Nicht minder schädlich ist hartes Wasser zum Waschen vor und nach dem Färben. 1 cbm Wasser von 10° Härte = 10 mg CaO in 100 ccm Wasser, zersetzt etwa $1^1/_2$ kg Seife zu unlöslichem fettsaurem Kalk, welcher verloren geht; dazu kommt noch der gröfsere Schaden, dafs die Klümpchen der fettsauren Erdalkalien die Zeuge und Garne verunreinigen und das nachherige Beizen erschweren, bezw. unmöglich machen, so dafs die Färbung fleckig wird. Die auf gefärbten Stoffen niedergeschlagenen Kalk- und Magnesiaseifen machen ebenfalls die Farbe matt und fleckig. — Eisensalze stören das Bleichen der Wolle, dieselbe gelb färbend; ebenso schädlich sind freie Säuren von Gruben- oder Moorwässern, organische Stoffe, H_2S und mechanische Verunreinigungen.

Für keine Industrie ist die Reinigung des Wassers, wo nicht gutes weiches Wasser zur Verfügung steht, so notwendig wie in der vorliegenden. Das Bedürfnis ist besonders fühlbar in Industriebezirken, wie Elberfeld und Chemnitz, wo viele Färbereien auf ein und dasselbe kleine Gewässer angewiesen sind und die Abwässer nur mangelhaft, zum Teil gar nicht, gereinigt werden, sodafs das Wasser oft eine tintenartige, trübe und stinkende Beschaffenheit hat. — Gröfsere Wäschereien können aus den Seifenabwässern die Fettsäuren durch Kalksalze niederschlagen und den Niederschlag mit Vorteil durch trockene Destillation auf Leuchtgas verarbeiten.

Nicht minder wichtig ist die Beschaffenheit der Seife. Dieselbe darf weder freies Alkali, noch freie Fettsäuren, noch unverseiftes Fett enthalten, weil diese Verunreinigungen sowohl die Faser angreifen wie namentlich die Farben verändern oder zerstören.

Einteilung der Farbstoffe, nach ihrer Anwendung zur Färberei und zum Zeugdruck.

a) Basische Farbstoffe, z. B. Fuchsin, die nicht sulfonierten Rosanilinfarbstoffe, Methylenblau u. a.;
b) saure Farbstoffe, z. B. die Sulfosäuren, namentlich fast alle Azofarbstoffe, ferner die Nitrofarbstoffe;
c) phenolartige (oder schwach saure) Farbstoffe, z. B. Alizarin, die meisten natürlichen Farbstoffe und die Eosine;
d) indifferente Farbstoffe, z. B. Indigblau;
e) Mineralfarbstoffe, z. B. Chromgelb.

Die Färbemethoden für jeden Farbstoff einer der drei ersten Gruppen sind a) gegen Wolle und Seide und b) gegen Baumwolle und Leinen ziemlich dieselben.

1. Basische Farbstoffe.

Von den Seite 503 bis 534 aufgezählten Farbstoffen gehören zu dieser Gruppe:

Rote: Fuchsin, Neufuchsin, Cerise; Safranin; die Rhodamine.

Braune: Marron, Bismarckbraun.

Gelbe: Phosphin, Auramin; Chrysoïdin.

Grüne: Malachitgrün, Brillantgrün.

Blaue: Anilinblau (spirituslöslich), Victoriablau; Methylenblau; Indulin und Nigrosin, Paraphenylenblau; Meldolablau.

Violette: Methylviolett, Krystallviolett.

Wolle (und Seide). Der Farbstoff wird in Wasser gelöst und die vorher benetzte reine Wolle in die Lösung eingebracht und mäfsig erwärmt. Die Farblösung mufs sehr verdünnt sein, sonst wird die Färbung ungleichmäfsig. Der Farbstoff kann der Lösung durch die Wolle vollständig entzogen werden. Ist das Wasser hart, oder die Wolle wie meistens noch von der Wäsche alkalisch, so ist Zusatz einer Spur Essigsäure zum Färbebad erforderlich, bei geschwefelter Wolle nicht. Bei Gegenwart irgend erheblicher Mengen Säure werden die basischen Farbstoffe in der Regel von Wolle und Seide nicht angezogen.

Zuweilen wird die Färbung etwas waschechter, wenn die Wolle vorher mit Alaun gebeizt oder wenn dem Färbebade etwas Glaubersalz, Zinkvitriol, Alaun oder Seife zugesetzt wird. Malachitgrün und Brillantgrün erfordern eine etwas abweichende Behandlung; man beizt für diese die Wolle mit Schwefel, indem man sie in eine milchige Mischung von Natriumthiosulfat und verdünnte Schwefelsäure legt, der Schwefel wird von der Faser aufgenommen; oder man setzt dem Färbebade etwas Schwefelsäure hinzu; Malachitgrün steht den Säurefarbstoffen nahe.

Seide wird, entschält, ähnlich gefärbt, wie Wolle. Man setzt dem lauwarmen Färbebade etwas „gebrochene Bastseife" hinzu, d. h. die beim Entschälen abfallende Lösung des Seidenleims in Seife, durch Säure schwach angesäuert. Diese Bastseife erhöht beim Färben Glanz und Gleichmäfsigkeit. Nachheriges Passieren durch ein dünnes Säurebad, Essigsäure oder Schwefelsäure „aviviert" die Färbung, macht sie lebhafter.

Baumwolle. Die basischen Farbstoffe färben Baumwolle ohne Beizen nicht, mit gewissen Beizen aber waschechter als Wolle, sie werden daher vorzugsweise für Baumwolle angewendet. Die beste Beize ist Gerbsäure in Verbindung mit Antimonoxyd; Gerbsäure und Antimonoxyd bilden mit den Farbbasen unlösliches gerbsaures Antimonoxyd-Farbbase, eine sehr wasch- und seifenechte Färbung, welche, von einem praktischen

Färber erfunden, für die Verwendung der Rosanilinfarbstoffe von gröfster Bedeutung geworden ist.

Die Gerbsäuren spielen schon lange eine wichtige Rolle in der Zeugfärberei und -druckerei, z. B. um Thonerde, Eisen- und Zinnoxyd auf der Baumwollfaser zu fixieren und um graue oder schwarze Eisenfarben zu erzeugen. Sie führen ihren Namen von ihrer Eigenschaft, Haut zu „gerben“, d. h. in Leder zu verwandeln, wozu namentlich die Eichenrindengerbsäure benutzt wird (s. Gerben). Für die Färberei verwendet man vorzugsweise die reine Gerbsäure der Galläpfel, das Tannin, und den Sumach (Schmack), sowie Catechu. Tannin besteht wesentlich aus Digallussäure, $C_{14}H_{10}O_9$; durch Kochen mit Säuren zerfällt es in 2 Mol. Gallussäure:

$$C_{14}H_{10}O_9 + H_2O = 2C_6H_2(OH)_3\text{-}COOH.$$

Tannin bildet ein amorphes Pulver, in feiner Verteilung in Wasser leicht löslich, von zusammenziehendem Geschmack, und giebt mit Eisenoxydsalzen einen tief blauschwarzen Niederschlag, den Hauptbestandteil der Gallustinte. Ihre Salze sind meistens, ausgenommen die Alkalisalze, in Wasser unlöslich; die mit Farbbasen sind zum Teil löslich in freier Gerbsäure, ganz unlöslich sind die Doppelsalze mit Farbbasen und Antimonoxyd. — Durch Tanninlösung bei Gegenwart von essigsaurem Natron, werden alle basischen Farbstoffe gefällt und können so von den sauren und phenolartigen Farbstoffen unterschieden werden.

Brechweinstein, weinsaures Antimonoxyd-Kali, $C_4H_2O_2 < \begin{matrix} COO(SbO) \\ COOK \end{matrix}$ $+ {}^1/_2H_2O$, mit 43,7 % Sb_2O_3, ist das ältest bekannte Antimonsalz, welches sich klar in Wasser löst. Da die Weinsäure und das Kali zum Färben nicht erforderlich sind, wendet man jetzt neben Brechweinstein das billigere lösliche Oxalsaure Antimonoxyd-Kali an, $(C_2O_4)_3K_3Sb + 6H_2O(8H_2O)$, mit 23,7 % Sb_2O_3, dessen Lösung etwas leichter als Brechweinstein beim längeren Stehen basische Antimonsalze absetzt. Noch besser ist Fluorantimonnatrium, SbF_3, NaF, mit 66,5 % Sb_2O_3 und das Doppelsalz SbF_3, $(NH_4)_2SO_4$, mit 47 % Sb_2O_3. Wenn, wie Kertész findet, gefälltes $Sb(OH)_3$ ebensogut von tannierter Baumwolle fixiert wird, wie gelöstes, so könnte auch gewöhnliches Chlorantimon $SbCl_3$, nach dem Neutralisieren, benutzt werden.

Man tränkt Baumwolle mit Tanninlösung, und zwar werden Zeuge mittels der „Klotz-“ oder „Foulardmaschine“, „geklotzt“, „foulardiert“, „gepflatscht“, Fig. 173. Dieselbe besteht aus einem Holz- oder Kupfergefäfs a, die Tanninlösung enthaltend, durch welche das Zeug breit um Holzwalzen herum hindurchgezogen wird; zwei darüber befindliche mit Zeug überzogene Gufseisenwalzen b, deren obere etwas beweglich ist, um den dickeren Nähten Spielraum zu lassen, drücken den Überschufs der Lösung aus. Die Gerbsäure wird von der Baumwolle schon ziemlich festgehalten, so dafs sie durch Waschen nur langsam wieder herausgeht; man fixiert sie vollständiger durch „Klotzen“ mit verdünnter Brechweinsteinlösung, welcher man, zur Neutralisation der beim Gebrauch mehr und mehr freiwerdenden (Wein-) Säure, etwas Soda oder Schlemmkreide

zumischt; das dadurch anfangs gefällte Antimonhydroxyd löst sich später wieder auf.

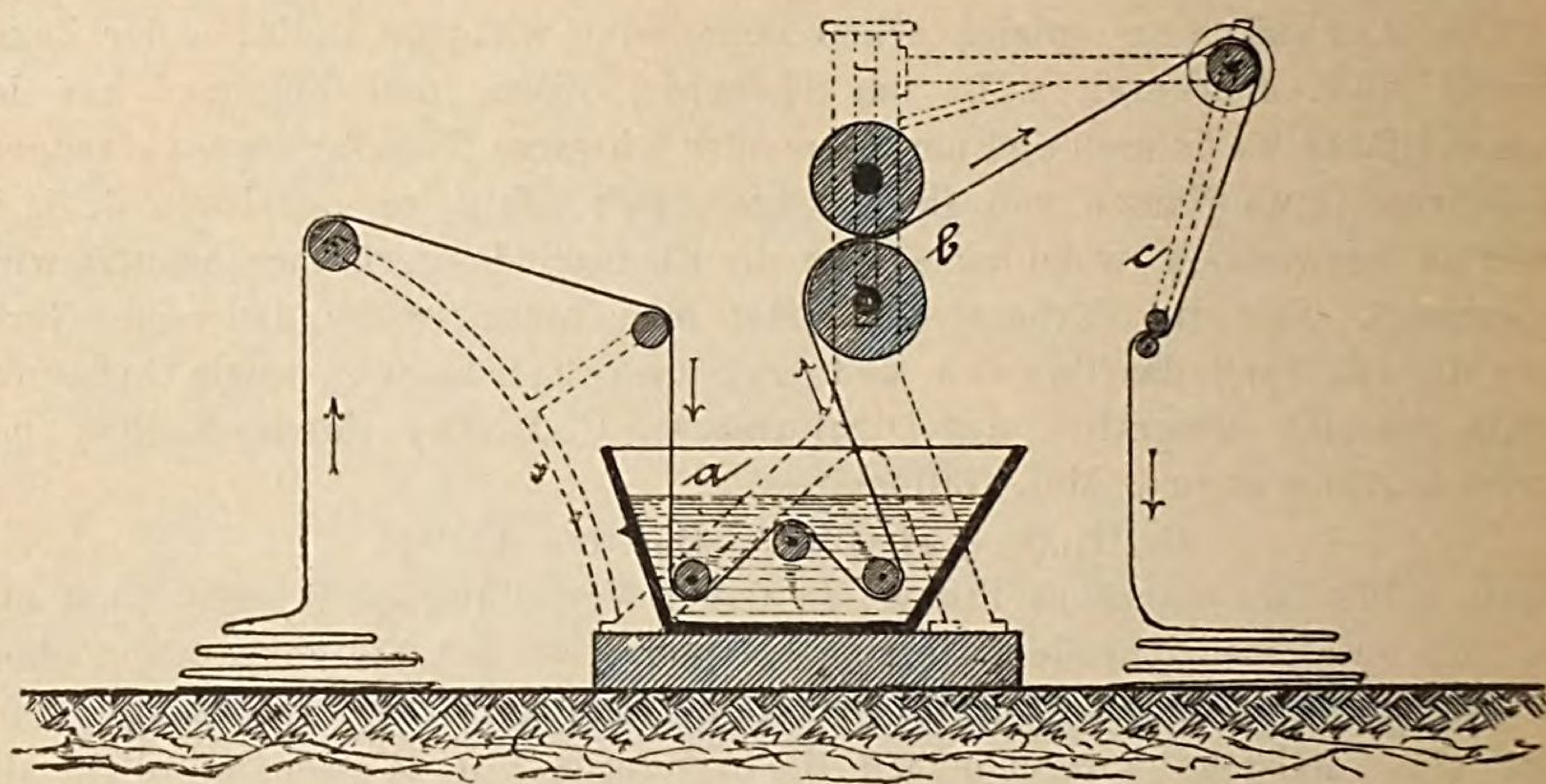


Fig. 173.

Baumwollgarne legt man längere Zeit in eine viel verdünntere, etwa 2prozentige Tanninlösung ein, mit etwa 5 % Tannin auf 100 Baumwolle; dann in eine einprozentige Brechweinsteinlösung mit $2^1/_2$ Brechweinstein auf 100 Baumwolle. — Wendet man den billigeren Sumach an, in entsprechend gröſseren Mengen, so wird die Färbung weniger rein. Fixieren der Gerbsäure mit Eisensalzen statt mit Brechweinstein giebt erheblich dunklere Farben. Methylenblau giebt z. B. mit Brechweinstein ein grünliches Blau; mit Eisenvitriol ein tiefes dunkeles Indigblau. Auch Zinnbeizen dienen als Fixiermittel für Gerbsäure, aber weniger gut, z. B. Zinnchlorid (Zinnkomposition) oder zinnsaures Natron, letzteres mit darauf folgender Passage durch verdünnte Schwefelsäure.

Die mit gerbsaurem Antimon (Eisen, Zinn) gebeizte Baumwolle wird nunmehr in eine verdünnte Lösung des basischen Farbstoffs eingebracht, erst kalt, dann bei 50—60°; die Farbbase wird lebhaft angezogen und fixiert. Nach dem Färben wird gewaschen und zur Erhöhung der Waschechtheit nochmals durch ein Brechweinsteinbad gezogen.

Sämtliche basische Farbstoffe können aus einem Färbbade zusammen ausgefärbt werden und geben die mannigfachsten Mischfarben; ein Gelbgrün erhält man z. B. mit Malachitgrün und Auramin, ein Indigblau aus Malachitgrün und Violett u. s. f., wobei aber zu bemerken ist, daſs die Mischungen andere Farbentöne liefern, als nach Gesetzen der Physik für die Farben zu erwarten wäre.

Leider sind sämtliche basische Farbstoffe lichtunecht, Färbungen auf Wolle und Seide auch nicht waschecht; am echtesten sind noch die Induline und Methylenblau auf Baumwolle.

2. Saure Farbstoffe.

Rote: Fuchsin S., Echtrot, die zahlreichen Ponceaus, Bordeaux und Scharlache.

Orange: α- und β-Naphtolorange, Diphenylaminorange.

Gelbe: Echtgelb, Metanilgelb, Naphtolgelb S., Pikrinsäure, Tartrazin, Chinolingelb, Alizaringelb GG.

Grüne: Säuregrün, Echtgrün.

Blaue: Indigkarmin, Alkaliblau, Wasserblau, Patentblau, Violamin, Indulin S.

Blauschwarz: Naphtolschwarz, Naphtylamin-, Diamant-, Jet-, Victoria-, Brillantschwarz.

Alle diese Säurefarbstoffe färben Wolle und Seide aus saurem Bade; Baumwolle läfst sich in der Regel überhaupt nicht mit denselben färben.

Wolle (und Seide). Das Färben ist ebenso einfach wie bei den basischen Farbstoffen. Man setzt ein Färbebad an von 2—3 % Farbstoff, 5 % konz. SO_4H_2 oder mehr, und 20—25 % Glaubersalz (Alaun, SO_4Zn), oder statt der Säure und des Neutralsalzes eine entsprechende Menge Natriumbisulfat, geht mit der Wolle in das kalte Bad ein und erhitzt langsam zum Sieden, zuweilen nur auf 80°. Die Salze im Färbebade bewirken ein gleichmäfsigeres und festeres Anziehen des Farbstoffes. Es ist gut, das Färbebad so verdünnt zu nehmen, dafs aller Farbstoff aufgenommen wird, widrigenfalls schmutzt die Farbe leichter ab. Einige weniger gute Säurefarbstoffe, z. B. Diphenylaminorange und α-Naphtolorange, vertragen nur schwach saure Bäder.

Die Ponceaus und Scharlache werden sehr viel angewendet, sie färben leicht und gleichmäfsig und manche derselben stehen an Lichtechtheit der Cochenille, an deren Stelle sie getreten sind, nicht nach; doch laufen sie beim Walken etwas aus, ein Übelstand der meisten Säurefarbstoffe. Echtrot ersetzt die Cochenille. Alkaliblau wird in zwei Bädern gefärbt: Man bringt die Wolle oder Seide zunächst in eine mit Soda versetzte Lösung des Farbstoffs, welcher beim Erwärmen als Natronsalz farblos gebunden wird, wäscht aus und entwickelt das Blau durch Eintauchen in das Säurebad, verdünnte Schwefelsäure und Zinksulfa enthaltend. Das weniger waschechte Wasserblau wird aus einem sauren Bade wie gewöhnlich gefärbt. Indigkarmin färbt leichter und schöner als Indigküpe, aber nicht so wasch- und lichtecht wie diese. Indulin S ist ziemlich echt und wird für schwarzblaue und graublaue Töne viel angewendet.

Einzelne dieser Säurefarbstoffe geben mit gebeizter Wolle echte Färbungen, vgl. S. 526. So das Alizaringelb GG und das Diamantschwarz, welche chromgebeizte Wolle gelb bezw. schwarz färben; und

die Chromotrope S. 527, welche erst gefärbt und nachher mit sauren oder alkalischen Chrombädern fixiert werden.

Baumwolle. Nur wenige der gewöhnlichen Säurefarbstoffe lassen sich mittels Beizen einigermafsen waschecht auf Baumwolle fixieren. Croceïn-Scharlach z. B. wird gefärbt bei Gegenwart von Alaun oder noch besser nach voraufgegangenem Beizen der Baumwolle mit zinnsaurem Natron. Für Wasserblau beizt man mit Tannin und Alaun oder mit Zinnchlorid.

Substantive Baumwollfarbstoffe.

Die Benzidin-, Stilben- und einige andere Disazofarbstoffe (S. 527), ihrem chemischen Charakter nach Säurefarbstoffe, sind wie die übrigen, Alkalisalze von Sulfosäuren, bilden aber in Bezug auf ihr Färbevermögen eine besondere Gruppe. Sie sind ausgezeichnet durch die Fähigkeit, Baumwolle ohne Beizen aus neutralen oder alkalischen Bädern zu färben, wobei sie als Alkalisalze unmittelbar von der Baumwollfaser wasch- und seifenecht gebunden werden. Man setzt der Lösung des Farbstoffs in Wasser 2—3 % Seife, etwas Glaubersalz, Kochsalz, Natriumphosphat, Soda etc. hinzu und färbt aus siedendem Bade, welches jedoch nicht erschöpft wird. Die Lichtechtheit der Farben läfst noch vielfach zu wünschen übrig; die grofse Säureempfindlichkeit, welche anfangs ihre Verwendung sehr beschränkte, ist durch unermüdliches Suchen in neueren Repräsentanten soweit vermindert, dafs jetzt die Verwendung eine sehr umfangreiche ist. Von den S. 528 genannten Farbstoffen dieser Gruppen färben:

Rot: Diaminscharlach, Diaminechtrot;

Gelb: Chrysamin, Chrysophenin, Diamingoldgelb, Carbazolgelb;

Blaurot: Hessisch Purpur;

Blau: Benzoazurin, Diaminblau;

Grün: Diamingrün;

Schwarz: Diaminschwarz.

Zuweilen läfst sich die Tiefe und Echtheit der Färbung erhöhen durch nochmaliges Diazotieren auf der Faser. So giebt das mit Diaminschwarz angefärbte Gewebe durch Behandeln mit einer wässerigen Lösung von salpetriger Säure und darauf folgendes Einlegen in eine alkalische Lösung von m-Phenylendiamin, Resorcin etc. ein volles echtes Schwarz. Eingeflochtenes weifses Garn wird dabei nicht angefärbt. Einige der substantiven Baumwollfarbstoffe können auch auf Wolle licht- und walkecht gefärbt werden. Ferner lassen sie sich zuweilen als Beizen benutzen, um basische Farbstoffe auf Baumwolle zu befestigen.

3. Phenolartige oder schwach saure Farbstoffe.

Diese sehr umfangreiche und wichtigste Gruppe von Farbstoffen umfafst namentlich das Alizarin und seine Abkömmlinge und die meisten

natürlichen organischen Farbstoffe. Sie gehören fast sämtlich zu den adjektiven Farbstoffen, mit Ausnahme der Orseille (Curcuma, Saflor, Orlean) und der Eosine, welche substantiv sind. Sie haben grofse Bedeutung für Wolle und Baumwolle, insonderheit für Kattundruck.

a) Natürliche:

Cochenille, Kermes und Lacdye für Karmoisin und Scharlach;
Rotholz, Saflor und Orlean für Rot;
Gelbholz, Quercitron, Gelbbeeren, Wau und Curcuma für Gelb und Oliv;
Orseille für Rotviolett;
Blauholz für Blau, Violett und Schwarz.

b) Künstliche:

Eosine für Rosa;
Alizarin, Anthrapurpurin und Flavopurpurin für Rosa, Rot, Braun, Violett und Schwarzviolett;
Anthragallol und Alizarinbordeaux für Braun;
Alizarinorange für Orange;
Galloflavin für Gelb;
Coeruleïn für Oliv;
Alizarinblau, Alizarincyanin, Alizarinindigblau für Blau;
Galleïn und Gallocyanin für Violett;
Alizaringrün, Solidgrün, Naphtolgrün für Grün;
Alizarinschwarz für Schwarz.

Alizarin.

Man unterscheidet blaustichiges und gelbstichiges Alizarin; ersteres, aus reinem oder vorzugsweise aus Alizarin bestehend, für Rosa und Blaurot; letzteres, hauptsächlich aus dem isomeren Flavopurpurin und Anthrapurpurin bestehend, für Türkischrot auf Baumwolle und gelblichrote Nüancen; beide, weniger wichtig, für Schwarzviolett und Braun. Sämtliche Faserstoffe müssen vor dem Färben gebeizt werden.

Wolle. Beizen. Um auf Wolle Thonerde zu fixieren, wird erstere in der Regel mit eisenfreiem Alaun oder Thonerdesulfat und Weinstein gekocht; die Thonerde wird von der Lanuginsäure (S. 544) gebunden, vermutlich als basisches Sulfat; der Weinstein erleichtert erfahrungsmäfsig die Aufnahme und erhöht die Farbe wesentlich. Aus dem leicht zersetzbaren Aluminiumacetat fixiert die Wolle die Thonerde zu rasch und nur oberflächlich. Man wendet 8—12 % Alaun, oder die entsprechende Menge Thonerdesulfat, und 6—8 % Weinstein auf 100 Wolle an. Die Salze werden in etwa 1000 Wasser gelöst, die Wolle wird eingelegt und das Bad innerhalb 1—$1\frac{1}{2}$ Stunden zum Sieden erhitzt und $\frac{1}{2}$ Stunde im Sieden gehalten; alsdann wird tüchtig ausgewaschen. — Seide wird genäfst und kalt mit Alaunlösung gebeizt.

Für Violett wird in gleicher Weise mit 6 % Eisenoxydalaun und 4 % Weinstein gebeizt; gröfsere Mengen geben Schwarz. Für Braun (Marron) bis Braunrot beizt man mit Gemischen von Thonerde- und Eisenbeize, oder mit 8—12 % Chromalaun und 6—8 % Weinstein, oder am besten mit 2—4 % Kaliumbichromat und $\frac{1}{2}$—1 % SO_4H_2 oder 2—3 % Weinstein; die Chromsäure wird zum geringen Teil von der Wollsubstanz zu Chromoxyd reduziert, wesentlich aber als solche, loser, gebunden und verträgt kein anhaltendes Waschen. Als Chrombeize wird noch Chromfluorid benutzt; man beizt mit 4—6 % unter Zusatz von Oxalsäure.

Färben. Die gebeizte Wolle wird im Alizarinbade, welches etwa 10 Teile der 20prozentigen Paste auf 100 Wolle enthält, ausgefärbt; für reines lebhaftes Rot ist ein Zusatz von ca. 5 % essigsaurem Kalk, oder Kreide und wenig Essigsäure, zum Farbbade erforderlich. In der Kälte findet wegen der geringen Löslichkeit des Alizarins in Wasser fast keine Färbung statt; man erwärmt, hält eine Stunde auf 60° und erhitzt schliefslich zum Sieden. Nach dem Färben wird der nicht an Beize gebundene Farbstoff durch Waschen entfernt. Die Schönheit der Farbe ist wesentlich von dem richtigen Verhältnis von Beize und Farbstoff abhängig. Zusatz von Zinnchlorür zur Thonerdebeize giebt ein lebhaftes Orange.

Baumwolle. Alizarinrot auf Baumwolle, namentlich das schöne Türkischrot, wird aufserordentlich viel gefärbt, weil die Zahl schöner und billiger echter Baumwollfarbstoffe eine beschränkte ist.

Beizen. Um auf Baumwolle Thonerde, Eisen oder Chrom zu fixieren, verwendet man die essigsauren Salze, welche dadurch eine wichtige Stelle in der Färberei und noch mehr im Zeugdruck gefunden haben. Die löslichen Acetate zersetzen sich in der „Lufthänge“, d. h. beim Hängen der damit getränkten Baumwolle in einem mäfsig warmen, feuchten Raume, in unlösliche basische Acetate, welche in der Faser niedergeschlagen werden, und in freie Essigsäure, welche fortgeht und die Faser nicht angreift. Besser noch als die Lufthänge wirken innen mit Dampf geheizte, kupferne, mit Zeug bezogene Trockentrommeln, über welche die gespannten Zeuge fortgezogen werden. Um die Basen noch vollständiger zu fixieren, passieren die Stoffe nach der Lufthänge, nach einem alten empirisch gefundenen Verfahren, ein Bad von „Kuhkot“, welches die Basen vermittelst seiner Alkali-Phosphate und Eiweifsstoffe (?) unlöslich macht, oder statt dessen ein Bad von Natriumphosphat oder -arseniat oder Wasserglas, dem man noch etwas Kreide beimischt, zur Neutralisation der aus den Beizen aufgenommenen Essigsäure. Gleichzeitig wird durch diese Bäder die nicht fixierte Beize wieder „abgezogen“.

Thonerdebeizen. Die essigsaure Thonerde, „Rotbeize“, wird in der Regel hergestellt durch doppelte Zersetzung einer Thonerdesulfatlösung,

welche durch Zusatz von etwas Soda alkalisch gemacht ist, mit einer ungenügenden Menge Bleizucker, seltener Kalkacetat. Nach dem Absitzen des gefällten Blei- (Kalk-) sulfats enthält die klare Lösung ein etwas basisches Sulfoacetat, welches noch leichter fixiert wird, als das reine Acetat. Ein ähnlich zusammengesetztes Salz erhält man durch Ausfällen einer Thonerdesulfatlösung mit Soda und Lösen des Niederschlages in Essigsäure. Rhodanaluminium, $Al(CNS)_3$, durch Fällung der mit Soda basisch gemachten Thonerdesulfatlösung durch Rhodanbarium oder -calcium in Lösung erhalten, zersetzt sich ebenfalls leicht beim Dämpfen und wird neuerdings im Zeugdruck (w. s.) viel angewendet.

Als Eisenbeize, „Schwarzbeize", dient in der Regel Ferroacetat, durch doppelte Zersetzung von Eisenvitriol und Bleizucker oder durch Lösen von Eisenspänen in Essigsäure (holzessigsaures Eisen) erhalten. Man fixiert in der Lufthänge bei gleichzeitigem Luftzutritt, so daſs beim Entweichen der Essigsäure gleichzeitig Oxydation zu basischem Oxydsalz stattfindet. Die Oxydation darf nicht zu sehr beschleunigt werden; aus Eisenoxydacetat wird Eisen schlechter fixiert als aus dem Oxydulsalz. Auch hier dienen die Fixierflüssigkeiten: Natriumphosphat, -arseniat und Kreide zur weiteren Befestigung.

Chromacetat ist eine wichtige Beize für viele künstliche Farbstoffe geworden; man stellt es her durch Umsetzung von Chromalaun mit Bleizucker oder durch Lösen des käuflichen (alkalihaltigen) Chromhydroxyds in Teigform in Essigsäure. Dasselbe wird, wenn nicht basisch, schwieriger fixiert als Thonerdeacetat; leichter zersetzbar ist Rhodanchrom. — In allen Fällen können diese Beizen auch durch Türkischrotöl fixiert und ihre durch Baumwolle aufgenommenen Mengen erheblich vermehrt werden (s. u.). Neuerdings werden auch Lösungen von Thonerde und Chromoxyd in Natronlauge als Beizen verwendet, namentlich alkalische Chrombeize; aus derselben fixiert die Baumwollfaser schon beim Liegen, schneller beim Dämpfen das Chromoxyd, und das Alkali kann durch nachheriges Waschen entfernt werden.

Färben. Die mit Thonerde, Eisen- bezw. Chromoxyd gebeizte Baumwolle wird genau so ausgefärbt wie Wolle (S. 554), im Alizarinbade mit Kalkzusatz. Rosa erhält man mit wenig Thonerdebeize und Alizarin für Blau; mehr Thonerde und Alizarin für Gelb geben Rot, „Krapprot"; Eisen je nach Menge giebt Violett bis Schwarz, für dunkele Nüancen wird die Baumwolle vor dem Beizen mit Eisen noch mit Tannin behandelt; Braun bis Bordeaux erhält man mit Chrombeize oder mit Gemischen von Thonerde und Eisenbeize.

Von besonderer Wichtigkeit für Alizarinfärberei und -druck ist die Befestigung der Beizen mit Hilfe von gewissen Oxyfettsäuren, „Ölbeizen", insonderheit für

Türkischrot,

welches, statt des ohne Ölbeize hergestellten „Ordinärrot", jetzt allgemein in Aufnahme gekommen ist, für Baumwollgarn und -Zeuge, nicht für Wolle. Dieses durch Schönheit und Feuer ausgezeichnete, sehr echte

Rot ist seit alters in Indien bekannt gewesen und erst seit Mitte des vorigen Jahrhunderts (Adrianopel) über Griechenland nach Frankreich gekommen; heute sind Mittelpunkte der Türkischrotfärberei namentlich Elberfeld und Glasgow. Man unterscheidet insbesondere zwei Verfahren, das ältere empirische, langwierige „Weifsbad-“ oder „Emulsionsverfahren“, und das neuere, durch wissenschaftliches Studium verbesserte und erheblich abgekürzte „Türkischrotölverfahren“; letzteres giebt ein ebenso schönes und auch fast gleich echtes Rot als ersteres.

Das Weifsbadverfahren besteht hauptsächlich in folgenden Operationen: Das Baumwollgarn wird nur für ganz helles Rosa gebleicht; gewöhnlich nur mit Soda gekocht und gewaschen; dann wird im „Weifsbad“ umgezogen. Das Weifsbad ist eine Emulsion von Olivenöl in Sodalösung, und zwar von dem, freie Fettsäuren enthaltenden, aus Olivenrückständen gewonnenen, ranzigen Tournantöl (huile tournante), welches besonders befähigt ist, mit Sodalösung eine sehr lange haltbare Emulsion zu bilden. Das erste Weifsbad erhält häufig noch einen Zusatz von Kuhkot in Form eines gleichmäfsigen dünnen Breis. Das in der Emulsion mit Öl gesättigte Garn wird ausgewunden, längere Zeit im Freien der Luft und dem Licht ausgesetzt und getrocknet. Dadurch wird ein Teil des Öles oxydiert, Glycerin wird zersetzt und aus den Fettsäuren bilden sich Oxyfettsäuren, namentlich Oxyölsäuren, welche von der Baumwollfaser, noch leichter als Gerbsäure, fest gebunden werden (durch Ätzlaugen sind sie wieder abzuziehen). An das erste Weifsbad schliefst sich ein zweites, meist dann noch mehrere andere; jedesmal folgt längeres Hängen an der Luft und Trocknen. Nun wird das unangegriffen gebliebene Öl sorgfältig mit verdünnter Sodalösung ausgewaschen; die Waschlaugen werden zu neuen Weifsbädern benutzt; zuletzt wird mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Die „geölte“ Baumwolle wird „alauniert“, durch Liegenlassen in einem warmen Bade von Thonerdeacetat; es entstehen unlösliche Thonerdesalze auf der Faser. Häufig wird vor dem Alaunieren noch „galliert“, in ein Bad von Tannin gelegt, um die Aufnahmefähigkeit für Thonerde zu erhöhen. Das folgende „Kuhkoten“ bewirkt weitere Befestigung der Thonerdebeize. Nach gutem Waschen folgt das „Ausfärben“ oder „Krappen“ im kalkhaltigen Alizarinbade, dem zuweilen noch Tannin oder Sumach und Ochsenblut zugemischt werden; ein Überschufs von Alizarin ist zu vermeiden, derselbe färbt braun. Der noch unschöne braunrote Farbenton wird „geschönt“, „aviviert“, durch Kochen mit Soda und Seife, am besten im Druckkessel bei geringem Überdruck, wodurch die weniger fest gebundenen unreinen Farbstoffe entfernt werden. Das letzte „Rosieren“, Kochen mit Seife und Zinnchlorür, erhöht das Feuer der roten Farbe noch mehr, durch Einverleibung von Fettsäure und Zinn in den schliefslich sehr kompliziert zusammengesetzten Farblack. Endlich wird gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die ganze Dauer des langwierigen Verfahrens beträgt 2—3 Wochen.

Das neuere (Türkisch-)Rotölverfahren ist erst seit den 70er Jahren, namentlich durch Stork und Dr. Wuth, ausgebildet. Es besteht in der Anwendung von fetten Ölen, welche durch Behandlung mit konzentrierter Schwefel-

säure löslich gemacht sind und deshalb leichter und viel rascher von der Faser aufgenommen werden können. Statt vom Olivenöl geht man jetzt viel besser vom Ricinusöl aus, welches (S. 319) wesentlich aus dem Glycerid der Ricinusölsäure, d. i. Oxyölsäure, $C_{17}H_{32}(OH)\text{-}COOH$, besteht. Man läfst zu 4 Teilen Ricinusöl langsam unter Abkühlung und Rühren 1 Teil konzentrierte Schwefelsäure tropfen; das Gemisch darf sich nicht über 40° erwärmen und keine SO_2 entwickeln. Es scheint dabei wesentlich, unter Abspaltung von Glycerin, Ricinusölschwefelsäure, $C_{17}H_{32}<^{O\text{-}SO_2OH}_{COOH}$, zu entstehen, ein saurer Schwefelsäureester, welcher durch Kochen mit Säuren leicht in Schwefelsäure und Oxyölsäure (Ricinusölsäure) zerfällt. Das Ölsäureglycerid der gewöhnlichen fetten Öle giebt unter ähnlichen Bedingungen Oxystearinsäure, bezw. deren Schwefelsäureester.

Das mit Schwefelsäure behandelte Ricinusöl wird mit Glaubersalz- oder Kochsalzlösung, worin die Estersäuren unlöslich sind, gewaschen und mit wässerigem Ammoniak neutralisiert; es kommt als neutrale, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, als „Türkischrotöl“ in den Handel. Zum Gebrauch wird es in etwa 15 Teilen weichem, schwach ammoniakalischem Wasser gelöst. Die Lösung darf beim Stehen keine Trübung von unveränderten Fetten absetzen.

Die Baumwollzeuge (ähnlich die Garne), werden mit der Türkischrotöllösung in der Klotzmaschine getränkt, und nach dem Ausdrücken oder Ausschleudern des Überschusses, z. B. auf verzinnten Kupfertrommeln, welche innen mit Dampf geheizt sind, oder in Trockenkammern bei mäfsiger Temperatur getrocknet. Dieselbe Behandlung wird ein zweites Mal wiederholt. Alsdann folgt Klotzen mit Gerbsäure (Schmacken), dann Beizen mit essigsaurer Thonerde, Trocknen wie vorhin, weiteres Fixieren durch Kuhkot oder Natriumphosphat (-arseniat, -silicat) und Kreide, gründliches Waschen, Färben im Alizarinbade, dem noch etwas Türkischrotöl, auch Kreide und Essigsäure, zugesetzt werden, event nochmaliges Ölen, Dämpfen im Druckkessel, Avivieren mit Seife und Zinnsalz und Waschen.

In dem fertigen Rot ist das Öl schliefslich in verschiedenen Formen enthalten; die anfangs fixierten Salze der Ricinusölschwefelsäuren werden durch das Dämpfen in Salze der Ricinusölsäure, von Isomeren und Polymeren, sowie von Oxydationsprodukten und Sulfosäuren derselben umgewandelt. Die Oxyfettsäuren des Ricinusöls verdanken ihre Überlegenheit über die aus Olivenöl mit SO_4H_2 erhaltenen, jedenfalls ihrer leichteren Oxydierbarkeit. Wie zu erwarten, ist auch Ricinusölseife, mit SO_4H_2 angesäuert, als Türkischrotbeize brauchbar und giebt ähnliche Farben wie Türkischrotöl.

Ein drittes Verfahren für Türkischrot zeichnet sich durch grofse Schnelligkeit aus und giebt Färbungen von grofser Schönheit, die indessen nicht so lichtecht sind, wie die nach den alten Verfahren hergestellten. Die Baumwolle wird nach dem Bleichen zunächst mit Thonerde gebeizt und in Alizarin ausgefärbt, dann wird sie mit Sulfoleat geklotzt und gedämpft.

Von den übrigen künstlichen adjektiven Farbstoffen dieser Gruppe werden häufig angewendet: A n t h r a g a l l o l, für Wolle mit Kalium-

bichromatbeize; für Baumwolle, namentlich Baumwolldruck, mit Chromacetat; giebt ein sehr echtes Braun. — Coeruleïn, mit Kaliumbichromat (und Weinstein) für Wolle, noch mehr als Coeruleïn S mit Chromacetatbeize für Baumwolldruck, giebt ein schönes, sehr echtes Oliv. — Alizarinblau S giebt mit denselben Beizen auf Wolle und Baumwolle ein sehr echtes, dem Indigo ähnliches Blau; mit Alaunbeize ein rötliches Blau. Leider ist dieser Farbstoff noch recht teuer, beginnt aber doch dem Indigo Konkurrenz zu machen. Zu den preufsischen dunkelblauen Militärtuchen, welche bisher mit Blauholz und Indigo gefärbt werden, werden hoffentlich bald die im Inlande erzeugten mindestens ebenso echten Alizarinblaue verwendet. — Galleïn färbt mit Chrombeizen echt Violett. Ebenso Gallocyanin mit Chrombeizen echt Blauviolett. Mit diesem ziemlich billigen Farbstoff lassen sich namentlich bei Zusatz von Quercitron oder Kreuzbeeren sehr echte, mit dem Indigblau stark konkurrierende blaue Färbungen erzeugen.

Dasselbe gilt von allen S. 553 aufgezählten phenolartigen Farbstoffen, soweit sie Anthracenfarbstoffe sind, d. h. mit Ausnahme der Eosine (diese s. S. 560), so dafs ihre ausgedehnte Verwendung sowohl für Wollfärberei, wie für Zeugdruck nur eine Preisfrage ist. Von besonderer Wichtigkeit für den Zeugdruck ist ihre gemeinsame Fixierbarkeit mit ein und derselben Chrombeize, sowie die Möglichkeit, beliebige Mischfarben aus denselben herzustellen. Ebenso lassen sie sich auf chromgebeizter Wolle gemeinsam auffärben und mannigfach nüancieren; auch hier zeichnen sie sich, vor allem die blauen und schwarzen Alizarinfarbstoffe, durch fast absolute Wasch-, Walk- und Lichtechtheit aus, worin sie den Blauholzfarben sehr überlegen sind. Noch mehr sind sie den meisten sauren Azofarbstoffen überlegen, welche aber wegen ihrer leichteren Auffärbbarkeit, der noch gröfseren Mannigfaltigkeit in den Nüancen und gröfseren Billigkeit bis jetzt häufiger verwendet werden.

Blauholz. Von den natürlichen Farbstoffen dieser Gruppe ist Blauholz der wichtigste, namentlich für Schwarz.

a) Wolle. Schwarz auf Wolle wird meistens noch mit Blauholz gefärbt, nach verschiedenen Methoden; das beste Schwarz ist das Chromschwarz. Man beizt Wolle als Zeug oder Garn mit 3% $Cr_2O_7K_2$ und 1% SO_4H_2, wäscht und färbt siedend mit 30—40% Blauholz aus. Das geraspelte fermentierte Blauholz wird in Säcken dem Färbebade zugesetzt, so dafs der Farbstoff langsam angezogen und aufgefärbt wird. Das zum Teil noch unveränderte Hämatoxylin wird durch die Chromsäure in Hämateïn-Chromoxyd umgewandelt. Blauholz allein giebt ein Blauschwarz, ein reines Schwarz erhält man durch Zusatz von 5% Gelbholz zum Färbbade; mehr Gelbholz giebt Grünschwarz. Die richtig hergestellte Färbung ist wasch- und seifen-, auch ziemlich licht- und säureecht. Das Chromschwarz hat das früher viel benutzte Eisenschwarz (durch Beizen

der Wolle mit Eisenvitriol, Kupfervitriol, Alaun und Weinstein und Ausfärben im Blauholzbade hergestellt) verdrängt, da letzteres von Säuren leicht zersetzt und rot gefärbt wird.

Blauholzblau erhält man durch Beizen der Wolle mit 4% Thonerdesulfat und 4% Weinstein und Ausfärben mit 15—20% Blauholz. Mit mehr Farbstoff wird die Färbung rötlich. Blauholz dient als billiger, aber wenig echter Ersatz für Indigblau, für dunkele Töne, und wird häufig als Grund unter Indigblau gefärbt.

b) Baumwolle wird mit Blauholz schwarz oder grau gefärbt. Schwarz erhält man durch Tränken mit Gerbsäure, Ausdrücken oder Schleudern (nicht Waschen), Einlegen in essigsaures Eisenoxydul (Schwarzbeize) oder billiger in ein, durch Oxydation von Eisenvitriol mit Salpetersäure und wenig Schwefelsäure erhaltenes, braunes basisches Ferrisulfat (Rostbeize), Passieren durch ein Kalk- oder Kreidebad, Waschen und Ausfärben mit Blauholz. Das Ferrosalz giebt ein reines (Blau-)Schwarz; ein nachheriges Passieren durch Kaliumbichromatlösung macht die Färbung dunkeler und haltbarer.

c) Seide. Schwarz auf Seide wird massenweis gefärbt, in der Regel mit Anwendung von Blauholz; meistens wird die Seide gleichzeitig erheblich beschwert, oft bis zu dem vierfachen ihres Gewichts, was nicht anders als Fälschung genannt werden kann. Die entschälte Seide wird in die konz. kalte Lösung von basischem Ferrisulfat, Rostbeize, eingelegt, woraus sie Eisenhydroxyd bezw. basische Salze reichlich fixiert, sich rotbraun färbend, ohne ihren Glanz zu verlieren; dann wird durch Seifen weiter fixiert, und die Behandlung mit Eisenlösung mehrere Male wiederholt. Darauf behandelt man mit einer konz. warmen Lösung von Catechu, welches hier vorzugsweise als Gerbsäure wirkt; für starkes Beschweren wird dem Catechubad noch Zinnchlorür zugesetzt. Weiter wird für Blauschwarz noch mit Thonerdesulfat behandelt und schliefslich mit Blauholz (event. etwas Gelbholz) ausgefärbt. In der Regel giebt man der mit Eisen gebeizten Seide zunächst einen Grund von Berlinerblau durch Passieren eines angesäuerten Bades von Ferrocyankalium. Das Verfahren kann mannigfach abgeändert werden. Rohseide und wilde Seiden werden schwierig gefärbt.

Cochenille wird noch häufig auf Wolle gefärbt. Für Cochenille-Carmoisin beizt man Wolle mit 4% Thonerdesulfat und 4% Weinstein und färbt im Bade mit 10% gemahlener Cochenille siedend aus. Die Färbung ist ziemlich licht- und seifenecht. Der wertvollere hochrote, ins Gelbe ziehende Scharlach, z. B. für Militärtuch, wird erzeugt mittels Zinnchlorürbeize. Gewöhnlich und am einfachsten färbt man nach der „Einbadmethode“ aus, im Bade, enthaltend 5 bis 12% gemahlene Cochenille, 6% Zinnchlorür, 6—8% Oxalsäure und etwas Salzsäure. Die Oxalsäure giebt hier eine lebhaftere Farbe als Weinsäure; die Zinnchlorürlösung mufs freie Salzsäure enthalten, namentlich bei hartem Wasser. Gelbere Nüancen erhält man durch Zusatz von Flavin (Quercitron) zum Färbebade. Der Cochenillescharlach ist lichtecht, Seifen macht ihn matter; vor den

ähnlich färbenden Azofarbstoffen besitzt er den grofsen Vorzug, beim Walken nicht auszulaufen, was für mehrfarbige, namentlich Weifs enthaltende Tuche wichtig ist. Die Verwendung geht stark zurück.

Von gelben natürlichen adjektiven Farbstoffen dieser Gruppe werden Quercitron und das daraus dargestellte Flavin, ferner Gelbholz, Fisetholz, auch Gelbbeeren viel für Wolle gebraucht, die mit Kaliumbichromat, Thonerde, namentlich aber mit Zinnchlorür und Weinstein gebeizt wird, für Gelb. Mit Kupfersulfatbeize geben sie auf Wolle gute Olivfarben. Ihre Hauptverwendung finden sie heute für Mischfarben mit den Teerfarbstoffen dieser Gruppe, für Chrombeizen, im Baumwolldruck. — Wau färbt mit Alaun gebeizte Seide ziemlich licht- und seifenecht.

Substantive schwach saure Farbstoffe färben ohne Beizen.

Orseille dient zum Färben von Wolle, weniger von Seide; Baumwolle wird nicht gefärbt. Der Farbstoff wird aus einem neutralen, oder schwach alkalischem, oder schwach saurem Bade leicht und schön gleichmäfsig karmoisinrot aufgefärbt. Die Färbung ist nicht sehr lichtecht, aber in Fülle und Gleichmäfsigkeit noch von keiner ähnlichen Azofarbe erreicht.

Curcuma, Saflor und Orlean färben Baumwolle ohne Beizen gelb, bezw. rosa und orangerot, aber nicht sehr echt, weshalb sie nur selten angewendet werden.

Die Eosine, sehr intensiv und schön rosa färbend, gelblich bis bläulich, sowohl die wasserlöslichen, wie die spirituslöslichen, gehören ihrem chemischen Charakter nach ebenfalls zu den phenolartigen Farbstoffen, färben aber ohne Beizen und nähern sich in ihrer Anwendung den Säurefarbstoffen. Man färbt Seide am besten mit den spirituslöslichen Eosinen, aus einem Bade, welches mit Essigsäure oder mit schwach gesäuerter Bastseife versetzt ist, bei mäfsiger Wärme. — Wolle kann aus schwach saurem Bade gefärbt werden, besser nach voraufgegangenem Beizen mit Alaun und Weinstein. — Baumwolle wird mit Türkischrotöl und Thonerdeacetat gebeizt. — Sämtliche Färbungen sind wenig lichtecht und finden deshalb nur beschränkte Verwendung, am meisten noch für Seide.

4. Indifferente organische Farbstoffe.

Einige organische substantive Farbstoffe sind weder basischer noch saurer noch phenolartiger Natur, namentlich die wichtigen Indigblau, Catechubraun und Anilinschwarz; sie werden nach besonderen Methoden aufgefärbt.

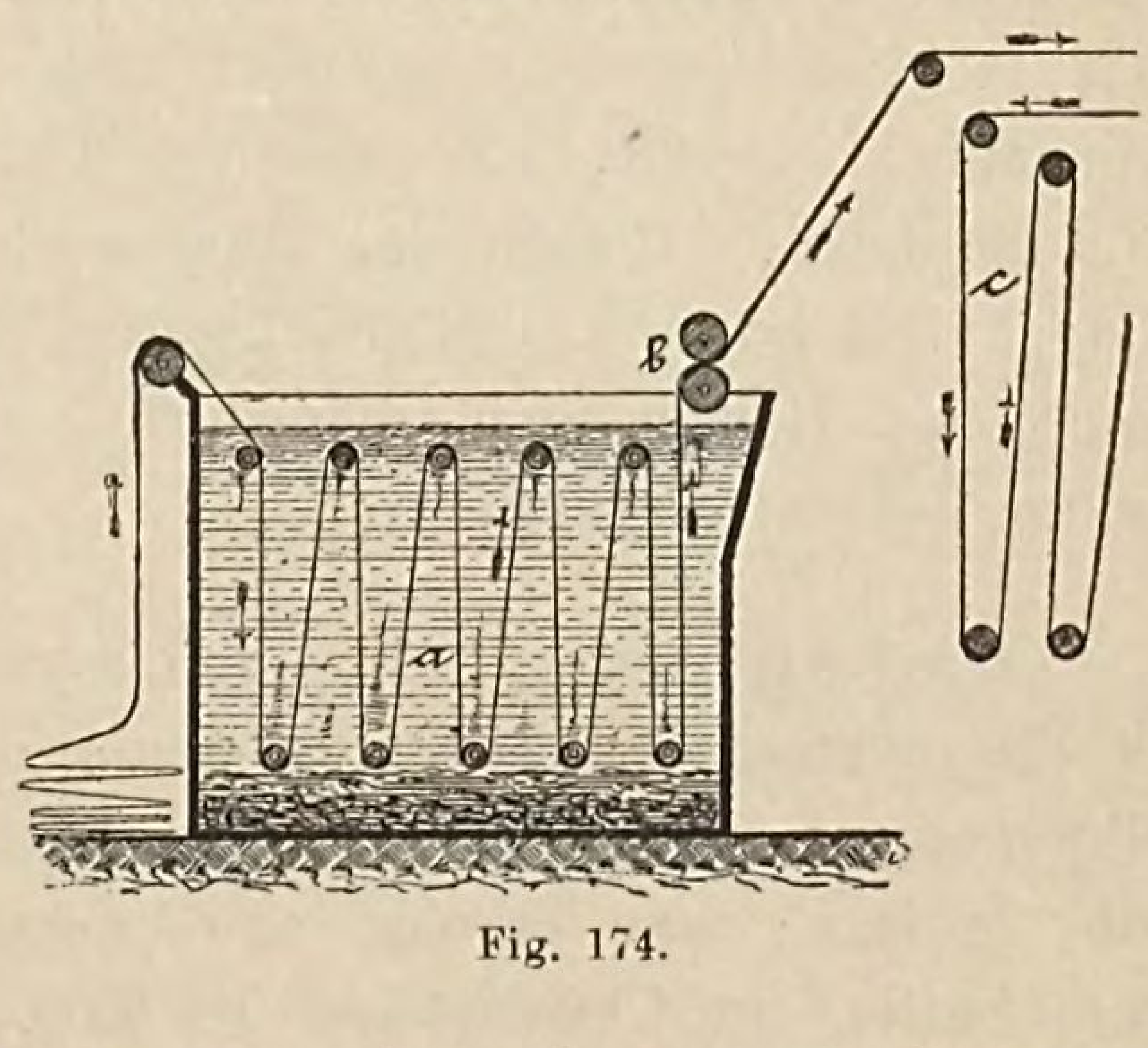
Indigblau. Küpenverfahren. Indigblau kann mittels des Küpenverfahrens auf alle Faserstoffe sehr echt aufgefärbt werden, im Gegensatz zum Indigkarmin, welches als Säurefarbstoff (S. 551) nur auf der tierischen Faser ein weniger echtes Blau giebt. Indigküpe wird namentlich für Wolle und Baumwolle, auch für Leinen (weniger für Seide) sehr viel verwendet, z. B. für Militärtuch und die blauen Bauernkittel;

die Färbung hat nur den Nachteil, dafs sie sich mechanisch mit der Zeit ablöst und heller wird; sie ist durchaus licht- und säureecht. Die Indigküpen werden hergestellt durch Lösen des unlöslichen Indigblau mit alkalischen Reduktionsmitteln zu Indigweifs, Tränken der Faser mit dieser Lösung und Entwickelung des Blau durch Oxydation an der Luft. Wolle wird in warmen Küpen (Waidküpe etc.), Baumwolle kann nur in kalten Küpen (Vitriolküpe) gefärbt werden.

Vitriolküpe (für Baumwolle). In einer Kufe von Holz oder Eisen wird der in Kugelmühlen aufs Feinste zerkleinerte Indigo (10 Teile) mit 15—20 Teilen kupferfreiem Eisenvitriol, 20 Teilen CaO als Kalkmilch, und 1000 bis 2000 Wasser angerührt und unter öfterem Umrühren, zugedeckt, 24 Stunden stehen gelassen. Es hat sich dann eine braungelbe klare Lösung von Indigweifskalk gebildet, über einem Niederschlage von Eisenhydroxyd und überschüssigem Kalk; bei unzureichendem Oxydationsmittel ist die Lösung trübe und grünlich, zu viel Reduktionsmittel vermehrt den Bodensatz unnötig, kann auch Indigweifs ausfällen. Auf der Oberfläche befindet sich eine blaue Haut von wieder oxydiertem Blau, die „Blume". Nach dem Gebrauch wird der Küpe jeden Abend neuer Indigo, Kalk und Eisenvitriol zugesetzt und umgerührt.

Das ausgekochte Baumwollgarn oder -zeug wird, nach Abschöpfung der Blume, in die kalte Küpe eingetaucht und umgezogen, ohne den Bodensatz aufzurühren, ausgedrückt und an die Luft gelegt. Während des Umziehens darf der Stoff nicht aus der Küpe hervortauchen, sonst wird die Färbung ungleich. In der Regel wird das Eintauchen und Entwickeln an der Luft mehrere Male wiederholt; für die ersten Bäder sind die Küpen schwächer. Nach dem Färben folgt ein Bad von einprozentiger Schwefelsäure, zur Entfernung des Kalks; die blaue Farbe wird dadurch reiner. Dann wird gut mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Gröfsere Baumwoll- und Leinenstücke werden über Rollen langsam durch das Bad gezogen, wie Fig. 174 zeigt; die an einem Gestell befestigten Rollen können in das Bad eingesetzt und herausgehoben werden. Der Überschufs der Indigweifslösung wird bei b durch zwei Quetschwalzen ausgedrückt, worauf das Zeug, auf langem Wege bei c über Rollen laufend, an der Luft das Blau entwickelt; dann folgen die 2. bis 4. Küpe, dann das Schwefelsäurebad und die Wäsche.


Fig. 174.

Eine andere Küpe für Baumwolle ist die Zinkstaubküpe; in derselben wird Indigo mittels Zinkstaub und Kalk leicht und bequem reduziert, doch ist darin die andauernde Entwickelung von Wasserstoff, unter Aufrühren des Bodensatzes, lästig. In der Hydrosulfitküpe, welche wegen ihres hohen Preises nur für Wolle Anwendung findet, reduziert man

durch Hydroschweflige Säure, SO_2H; man läfst Zinkblech oder -staub auf eine Lösung von Natriumbisulfit einwirken, versetzt das entstandene Zinkhydrosulfit mit Kalkmilch, und erhält so, neben gefälltem Zinkoxydhydrat und Calciumsulfit, eine Lösung von Calciumhydrosulfit. Diese, leider wenig haltbare Lösung, reduziert und löst Indigblau leicht bei Gegenwart von Kalkmilch.

Waidküpe ist nur warm herzustellen und wird nur für Wolle, seit langem, angewendet. Das Indigblau wird durch Gärung reduziert, wobei leicht eine zu weit gehende Zersetzung eintreten kann; die Waidküpe ist daher viel schwieriger zu behandeln als Küpen ohne Gärung. Man mischt in einem eisernen, durch Dampfrohre zu erwärmenden Kessel 10 Indigo, 200 Waid und 4 Kalk, in der Regel mit Zusätzen von Kleie und Krapp, und erwärmt auf 50°. Es tritt alsbald eine Gärung des Waid ein, auch der Kleie und des Krapps; der Waid lieferte ursprünglich allein den Farbstoff, während er jetzt wesentlich als Gärungserreger dient (S. 504). Nach einiger Zeit werden weitere 4 Teile Kalk zugesetzt; der Kalk mäfsigt die Gärung und dient als Regeler derselben. Nachdem sich genügend Indigweifs gelöst und die Flüssigkeit sich geklärt hat, wird die Küpe „eröffnet“; man setzt die „Trift“ ein, einen Siebboden, um das Aufrühren des sehr starken Bodensatzes zu verhindern, und färbt die Wolle bei 50°, im übrigen wie bei Vitriolküpe. Jeden Abend, bezw. jede Woche einmal, wird die Küpe ergänzt, so dafs sie lange, oft jahrelang, in Gebrauch bleibt. Durch zu weit gehende Gärung, infolge zu hoher Temperatur, zu wenig Kalk, schlechten Waid etc., treten oft schwer zu beseitigende „Krankheiten“ der Küpe ein; sie wird trüb, riecht unangenehm und entfärbt statt zu färben. Überschüssiger Kalk fällt Indigweifs aus.

Die Pottasche-, Soda- und Urinküpe enthalten statt des Ätzkalks Pottasche, Soda oder gefaulten Harn (Ammoncarbonat) und in der Regel keinen Waid, sondern nur Kleie und Krapp als gärende Bestandteile. Wegen der Abwesenheit des stickstoffreichen Waid ist die Gärung leichter zu regeln.

Catechu giebt ein wichtiges Braun auf Baumwolle (auch Seidenschwarz, S. 559). Die Baumwolle wird mit einer Lösung von Catechu getränkt, ausgeprefst und dann mit Kaliumbichromatlösung behandelt. Das farblose Catechin oxydiert sich in der Faser und schlägt sich als Chromlack nieder, ein brauner Farbstoff, Catechubraun, sehr wasch- und lichtecht. Beizen der Baumwolle mit Alaun oder Eisen nach dem Catechubad gestattet das gleichzeitige Auffärben von Blauholz, Alizarin etc.; sonst sind Beizen nicht erforderlich. — Auch Wolle kann mit Catechubraun gefärbt werden.

Anilinschwarz, zuerst von Lightfoot, 1863, zum Zeugdruck benutzt, ist das echteste Schwarz für Baumwolle, dessen Anwendung eine immer allgemeinere wird. Das Färben der Baumwolle mit Anilinschwarz ist sehr einfach; man erzeugt den Farbstoff auf der Faser durch Oxydation von Anilin mit Chromsäure (S. 534).

In einem Bade, enthaltend 10 Teile Anilin, 24 HCl von 21° Bé, 6 konz.

SO_4H_2, 10—14 $Cr_2O_7K_2$ in 1600 Wasser, behandelt man 100 Baumwolle erst längere Zeit kalt, dann bei 60° und zuletzt bei Siedehitze. Die Baumwolle (und das Bad) färbt sich langsam schwarz, um so rascher, je mehr freie Säure das Bad enthält. Es ist zweckmäfsig, das Bichromat in mehreren Portionen allmählich zuzusetzen, oder zwei aufeinanderfolgende Bäder anzuwenden. Das Bad kann nur einmal benutzt werden. Oder man klotzt Baumwolle, ähnlich wie beim Druck (w. s.), mit Anilinsalz, ClO_3K und Vanadinlösung oder Schwefelkupfer und entwickelt das Schwarz durch Dämpfen.

Das Anilinschwarz hat den Übelstand, mit Säuren sich zuweilen grünlich zu färben. Das Schwarz ist eine violettschwarze schwache Base, deren Salze grünlich gefärbt sind; aus den Salzen werden die Säuren durch Waschen mit Wasser gröfstenteils, aber nicht vollständig abgespalten. Man zieht nach dem Ausfärben durch eine Sodalösung, um die Schwarzbase frei zu machen, doch kann in sauren Dämpfen wieder „Nachgrünen“ eintreten, namentlich bei nicht genügender Oxydation, wobei eine andere Base, das „Emeraldin“, zu entstehen scheint. Durch eine nachfolgende Passage durch Kaliumbichromat- oder Chlorkalklösung wird das Nachgrünen ganz oder fast ganz verhindert. Das Anilinschwarz ist durchaus licht- und seifenecht, auch beständig gegen Säuren und schwaches Chloren.

In neuerer Zeit sind, für den Druck wenigstens, auch die Schwierigkeiten überwunden, welche sich der Anwendung des Anilinschwarz auf Wolle entgegenstellten.

Zu den indifferenten Farbstoffen gehören auch die unlöslichen Azofarbstoffe, welche erst innerhalb der Faser erzeugt werden. Baumwolle wird z. B. mit einer Lösung von β-Naphtol-Natrium geklotzt und passiert dann eine Diazoverbindung (beim Druck wird letztere verdickt aufgedruckt). Es scheidet sich der Azofarbstoff aus, z. B. ein Rot und Braun mit diazotiertem β-, bezw. α-Naphtylamin u. s. f. Diese Färbungen sind durchaus wasch-, alkali- und säureecht, auch lichtecht, sie teilen aber mit dem Küpenblau die Eigenschaft, beim Reiben etwas abzurufsen.

5. Mineralfarbstoffe.

Nur wenige Mineralfarbstoffe können zum Färben von Zeugen verwendet werden, nämlich solche, welche durch Zersetzung von Lösungen in der Faser auszufällen sind. (Zum Zeugdruck sind alle anwendbar.)

Rostgelb, Eisenchamois; nur für Baumwolle. Man tränkt die Faser mit Eisenvitriollösung, passiert durch Natronlauge und oxydiert das gefällte Eisenoxydulhydrat an der Luft, schneller in einem Chlorkalkbade zu Oxydhydrat. Weniger gut fällt man das Oxydhydrat direkt aus einem Eisenoxydsalz mit Soda und Kalk. Die gelbe bis braune Färbung ist licht- und seifenecht.

Manganbraun, -bister, ein Schwarzbraun, wird in ähnlicher Weise durch Tränken mit Manganchlorürlösung, Fällen mit Natronlauge und nachfolgende Oxydation aufgefärbt. Mischungen von Eisen- und Mangansalzen geben Rotbraun. Säureechter als Rostgelb.

Berlinerblau war früher einer der wichtigsten Zeugfarbstoffe, für Baumwolle, Wolle und Seide, ist jetzt aber durch Anilin- und Methylenblau

sehr zurückgedränkt. Man färbt Baumwolle zunächst mit Rostgelb oder tränkt mit einem Eisenoxydsalz und färbt in einem mit Schwefelsäure angesäuerten Bade von Ferrocyankalium aus. Je mehr Eisenoxyd fixiert war, um so tiefer wird das Blau. — Wolle wird unmittelbar durch Tränken mit einer schwefelsauren Lösung des roten Blutlaugensalzes, auch des gelben, und langsames Erhitzen zum Sieden blau gefärbt; die freien Säuren, Ferri- bezw. Ferrocyanwasserstoffsäure zersetzen sich unter Mitwirkung der Wollsubstanz zu unlöslichem Blau. Zusatz von Zinnchlorür macht die Färbung purpurn. Oder man beizt Wolle mit Ferrisulfat, Zinnchlorür und Weinstein und färbt im sauren Blutlaugensalzbade aus. Berlinerblau ist sehr säure- und ziemlich lichtecht, aber nicht seifenecht; durch heifse Seifenlösung wird es leicht gebräunt unter Abscheidung von Eisenoxydoxydul.

Auf Seide dient Berlinerblau als Grund für Schwarz. Blau färbt man dieselbe mit Teerfarben.

Chromgelb. Baumwolle wird mit Bleinitrat oder -acetat getränkt, durch Kalkwasser, Ammoniak oder Natriumsulfat genommen und in einer Lösung von Kaliumbichromat heifs ausgefärbt. Das Gelb läfst sich durch nachherige Passage durch Kalkmilch in Chromorange verwandeln. Die Färbungen sind sehr echt, aber giftig und laufen mit Schwefelwasserstoff an.

Andere Mineralfarben: Ultramarin, Chromgrün, Schwefelcadmium etc. werden nur für Zeugdruck verwendet.

Färben gemischter Gewebe. Viele Gewebe werden aus gemischten Faserstoffen hergestellt, namentlich Halbwolle aus Wolle und Baumwolle; meistens in der Weise, dafs der eine Faden, die „Kette“ z. B. aus Baumwolle, der andere, der „Einschlag“, aus Wolle besteht. Oder es wird bereits das Gemisch zu Garn versponnen.

Gemischte Gewebe gleich zu färben ist, wenigstens für helle Nüancen, schwierig, aber heute viel leichter als früher, seitdem durch die künstlichen in ihrer Anwendung so vielseitigen Farbstoffe die Methoden sehr vermehrt worden sind.

Wolle und Baumwolle können gleich gefärbt werden durch die basischen Teerfarbstoffe, nach voraufgegangenem Beizen mit Tannin und Brechweinstein.

Die verschieden gefärbten damastähnlichen Halbwollstoffe färbt man im Zeug, die Wolle mit Säurefarbstoffen, welche auf Baumwolle nicht ziehen; die Baumwolle mit Tannin, Brechweinstein und basischen Teerfarben. Z. B.: Wolle rot mit Echtrot, Baumwolle blau durch vorsichtiges Beizen mit Gerbsäure und Brechweinstein und Ausfärben mit Methylenblau; das Rot der Wolle wird hierdurch bei vorsichtiger Ausführung nur wenig modifiziert. Oder: Wolle blau mit Indigkarmin, Baumwolle braun durch Beizen mit Gerbsäure und Eisen und Ausfärben mit Auramin. — Die Beizwirkung der Benzidinfarbstoffe kann hier mit Vorteil benutzt werden, um basische Teerfarben gleichzeitig auf Wolle und Baumwolle aufzufärben.

Am leichtesten lassen sich dunkele Farben herstellen. Schwarz auf Halbwolle erzeugt man z. B. durch Beizen mit Gerbsäure und Eisen für Baumwolle, darauf Beizen mit Kaliumbichromat für Wolle, und gemeinsames Ausfärben mit Blau- und Gelbholz.

Zeugdruck.

Während die Zeugfärberei die losen Fasern, die Garne und Gewebe im ganzen färbt, werden durch den Zeugdruck — nur auf dem Gewebe — ein- oder mehrfarbige Muster erzeugt, farbig auf weifsem Grunde und umgekehrt. Der Zeugdruck hat heute einen aufserordentlichen Umfang angenommen, namentlich für die billigen Baumwollstoffe (Kattun); weniger bedeutend ist der Druck von Wollstoffen für Kleider, von Möbelstoffen, Tischdecken und Seidenstoffen.

Der Wolldruck (und Seiden- und Jutedruck) erfordert ganz andere Farbenzusammenstellungen als der Baumwolldruck, wegen der grofsen Verschiedenheit des chemischen Verhaltens der Farbstoffe gegen pflanzliche und tierische Fasern. Die Wolle wird vor dem Drucke einer Behandlung mit Chlorkalk unterworfen, wodurch sie im Griff allerdings sehr leidet, andererseits aber viel leichter und schneller die Farbstoffe aufnimmt. Die meisten Farbstoffe, welche Wolle direkt färben, finden auch im Druck Verwendung. Die Druckmethoden sind dieselben, wie bei der Baumwolle. Es ist natürlich keine Beize nötig; die Farbstoffe fixieren sich direkt bei Gegenwart von Weinsäure. Vor dem Dämpfen müssen die bedruckten Stücke zu besserer Fixation schwach angefeuchtet werden.

Das Baumwollzeug macht vor dem Druck fast immer den S. 540 und 541 beschriebenen oder einen ähnlichen Bleichprozefs durch; das Bleichen ist für das Bedrucken notwendiger als für das Färben. Es soll im folgenden nur der Baumwolldruck besprochen werden.

Druckfarben und -beizen. Damit die aufgedruckten Farben und Beizen nicht auslaufen, sondern das Muster scharf wiedergeben, werden sie in der „Farbküche“ mit Stärkekleister oder Gummi verdickt. Gewöhnlich dient zum Verdicken Weizenstärke, welche den dicksten und zugleich haltbarsten Kleister liefert. Kartoffel- und Reisstärke etc. sind weniger gut. Für gröbere Ware dient auch kleiefreies Weizenmehl, selten Leinsamen u. dgl. Die Stärke wird, mit Wasser angerührt, in einem offenen kupfernen Kessel, welcher mit Doppelboden und Rührwerk versehen ist, durch indirekten Dampf verkleistert, „gekocht“, und die Farbe oder Beize vor oder nach dem Kochen eingerührt; zum Ab-

kühlen kann in den Doppelboden kaltes Wasser eingelassen werden. Um Klümpchen zurückzuhalten, wird schliefslich mit der Hand oder mit Maschinen durch ein feines Sieb gerührt. 1 kg Druckfarbe erfordert etwa 100 g Weizenstärke. Die Stärke mufs alkalifrei sein.

Dextrin verdickt 5 bis 6mal weniger als Weizenstärke, löst sich aber leicht und dringt weniger tief in die Zeugfaser ein, was z. B. bei den die Faser angreifenden Anilinschwarzfarben von Wichtigkeit ist (Stein). Man verwendet z. B. unter den Namen Leiogomme und Britisch Gum helle Röstdextrine; Säuredextrine sind nur verwendbar, wenn sie frei von Säure sind, freie Mineralsäuren verhindern oft das Färben. Eine besondere Dextrinart ist das aus Frankreich kommende Lychô, von ähnlichen Eigenschaften wie Tragantgummi.

Gummi Tragant, ein natürlicher Pflanzenschleim, aus orientalischen Sträuchern ausschwitzend, quillt mit heifsem Wasser zu einer halbgelösten Gallerte auf; es dient meist als Zusatz zu sauren und tanninhaltigen Stärkefarben, welche dadurch haltbarer werden. Andere Gummiarten sind: G. Senegal, G. indicum und namentlich das wertvolle G. arabicum von Acacia- und Mimosaarten Arabiens etc., ausgezeichnet durch vollkommene Löslichkeit und helle Farbe, wegen seines hohen Preises nur für ganz zarte Druckfarben verwendet; es giebt mit manchen Beizen, namentlich Catechu und Bleisalzen, Niederschläge.

Albumin dient nur für Albuminfarben (s. S. 575). Je nach der Natur der Druckfarbe bezw. -beize wird das geeignetste Verdickungsmittel ausgewählt. Um die Geschmeidigkeit zu erhöhen, werden häufig Olivenöl und Glycerin zugesetzt. Eine gute Verdickung für Alizarinrot besteht z. B. aus (Lauber):

5 kg Weizenstärke,
42 l Wasser,
10 „ Tragantschleim,
4 „ Essigsäure von 7° Bé,

welche zusammen „gekocht“ werden; dann rührt man hinzu:

1 kg Olivenöl; und nach dem Erkalten
1 „ Türkischrotöl.

Diese Verdickung wird dann weiter mit den Lösungen der Beizen und der Alizarinpaste vermischt (S. 570). Manche Druckfarben vertragen kein längeres Aufbewahren, einige müssen unmittelbar vor dem Druck gemischt werden.

Das Drucken geschah bis zu Anfang dieses Jahrhunderts, und geschieht z. T. noch heute, mit Holzmodeln, Holzstöcken von hartem Buchs- oder weicherem Birnbaumholz, in welche das Muster erhaben eingeschnitten ist; für feinere Punkte und Linien werden Metallstifte und

-bänder eingesetzt. Das Holz wird noch auf zwei Brettchen von Tannenholz mit gekreuzten Fasern aufgeleimt, um es vor Krümmung zu schützen. Die verdickte Druckfarbe wird auf ein in Rahmen ausgespanntes Tuch (Châssistuch) mit einem Pinsel dünn aufgestrichen und das Holzmodel darauf gedrückt; damit die Farbe gleichmäfsig angenommen wird, liegt das Tuch auf einer elastischen Unterlage von Stärkegallerte oder dgl. Die vom Model aufgenommene Farbe wird mit der Hand auf das auf dem Drucktisch ausgespannte Zeug abgeklatscht, an das schon Gedruckte mittels Rapportstiften anschliefsend. Ein „Streichjunge" hat inzwischen neue Farbe auf das Châssistuch gestrichen und das Drucken wiederholt sich, bis das Zeug mit dem Muster gefüllt ist. Jede Farbe erfordert ein besonderes Model.

Dieser Handdruck ist sehr mühsam und zeitraubend, zumal die Holzmodel nicht zu grofs sein dürfen, und ist jetzt nur noch für kleinere Stücke: Tischdecken, Vorhänge, Tücher, namentlich für Wolldruck, im Gebrauch. Eine Vereinfachung des Handdrucks brachten die 1805 erfundene Plombine und die Perrotine (1834), mechanische Druckapparate, aus erhaben gravierten Holzwalzen bestehend, erstere für eine, letztere für mehrere Farben gleichzeitig. Dieselben sind heute verdrängt durch vertieft gravierte Kupferwalzen, in deren Vertiefungen die Druckfarben eingetragen werden. Mit 4, 6, 12, ja 24 solcher, in eine Walzendruckmaschine eingesetzter Druckwalzen druckt man heute in einer Operation 4, 6, 12 bis 24 Farben in kürzester Zeit auf die durch die Maschine geführten 100 m langen Zeugstreifen.

Die Druckwalzen, Rouleaux, sind hohle, abgedrehte Kupfercylinder mit Eisenkern von etwa 10 cm Durchmesser und 1,10 m Länge, die am besten in England angefertigt werden. Das Eingravieren des Musters geschieht mittels des Pantographen oder der Molette. Das vom Zeichner entworfene, nach Farben zerlegte Muster wird in einen Zinkmantel vergröfsert eingraviert und von diesem mit dem Pantographen auf die mit Firnis überzogene Kupferwalze geritzt, dann mit Salpetersäure mehr oder weniger tief eingeätzt. Die Molette ist eine erhaben gravierte kleine Stahlwalze, welche das Muster nur einmal enthält; von dieser wird das Muster durch Eindrücken in die in der Molettierbank festgeklemmte Kupferwalze durch Rotieren eingeprefst.

Wenn ein Muster unmodern geworden ist, werden die betreffenden Walzen abgedreht und neu graviert. Eine gröfsere Zeugdruckerei hat alljährlich mehrere Hundert neue Muster herzustellen. Die für einen Sommer bestimmten Baumwollzeuge werden bereits $1^1/_2$ Jahr früher, im Winter, angefertigt.

Eine Walzendruckmaschine, Fig. 175, enthält als Mittelpunkt den Presseur A, eine hohle Gufseisenwalze von 1 m und mehr Durchm., mit Zeug, „Bombage",

weich überzogen; über diesen und eine kleinere Walze B läuft ein Gummiläufer ohne Ende d und darüber das zu bedruckende Zeug f mit dem Mitläufer e. Die Druckwalzen h_1, h_2 und h_3 nehmen von den in den Farbkästen k rotierenden Farbwalzen i die Druckfarben auf, der Überschufs wird durch die stählernen Abstreichmesser r, „Rakel", abgestrichen und das in den vertieften Gravüren Verbliebene wird auf das durch Drehung des Presseurs vorüber bewegte Zeug aufgedruckt. Jede Walze druckt eine Farbe; die hellen werden in der Regel zuerst, dunklere und stärkere zuletzt gedruckt. Der Erfolg hängt namentlich ab von dem exakten Ineinandergreifen der Druckwalzen und vom sauberen Abstreichen der Rakel; damit diese weniger leicht schartig werden, läfst man sie eine langsame horizontale hin- und hergehende Bewegung machen. Die aufgedruckten Farben bezw. Beizen werden sofort durch die geheizten feststehenden Platten g getrocknet, damit sie nicht verschmiert werden, und gehen dann weiter zum Fixieren.

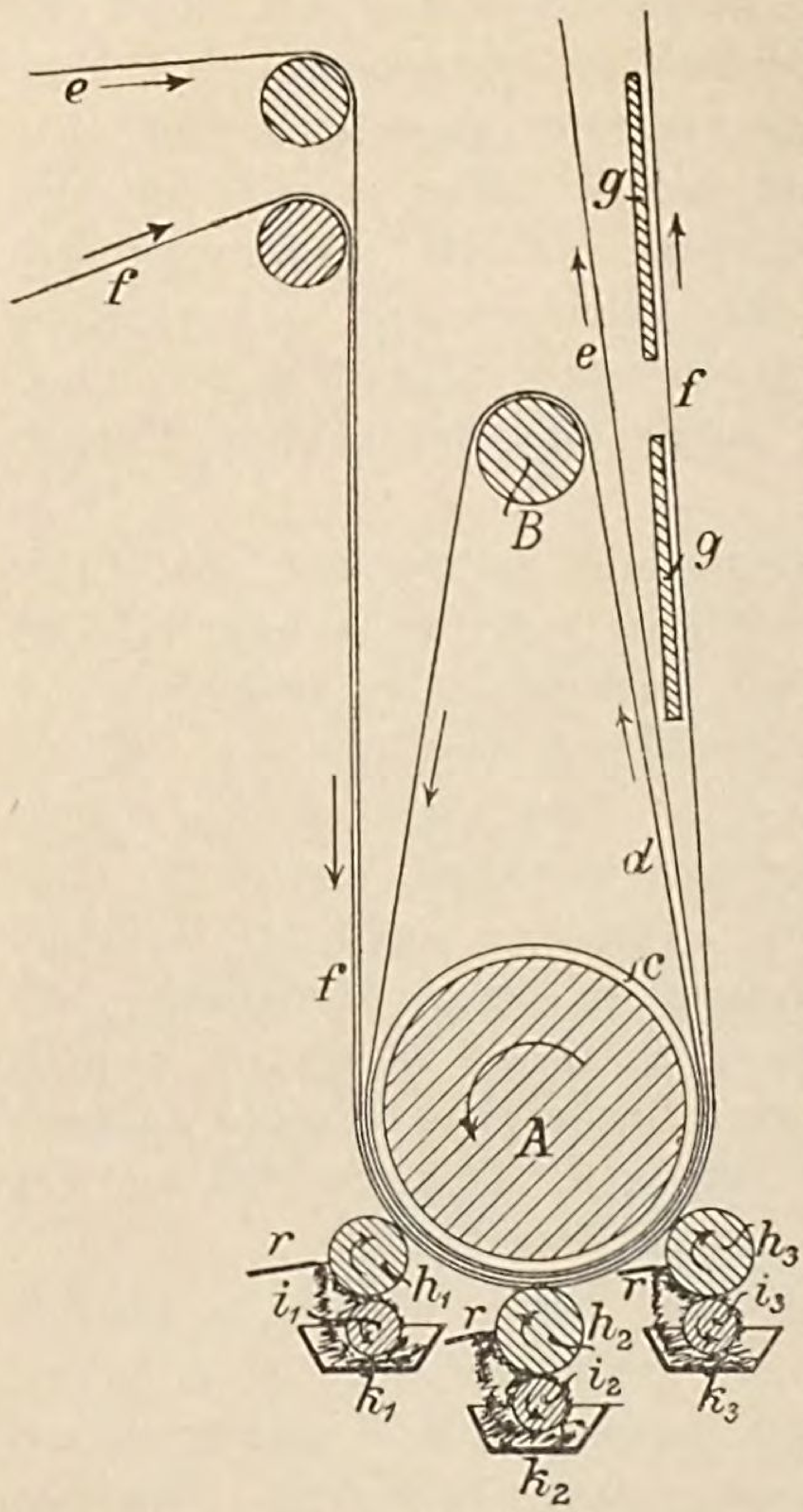


Fig. 175.

Die Methoden des Zeugdrucks kann man im allgemeinen einteilen in direkte und indirekte. Ein und derselbe Farbstoff läfst sich auf verschiedene Weise auf dem Zeug befestigen. Zur Erläuterung derselben sei als Beispiel

Alizarinrot

gewählt, der wichtigste echte und schöne Druckfarbstoff, welcher früher mit Krapppräparaten, jetzt ausschliefslich mit künstlichem Alizarin hergestellt wird, und zwar in der Regel als Türkischrot, mit Zuhilfenahme des Türkischrotöls (S. 556).

A) Direkter Druck. 1. Färbemethode: Man bedruckt das Zeug mit Thonerdebeize, fixiert, und färbt im Alizarinbade aus. Das Verfahren ist der Zeugfärberei sehr ähnlich. Es gestattet zwar das Aufdrucken mehrerer Beizen, aber nur Ausfärben mit einem Farbstoff (bezw. Farbstoffgemisch). Man kann also z. B. nur Alizarinfarben, aber gleichzeitig Alizarinrot, -violett, -braun auf ein und demselben Zeug herstellen.

Man stellt eine Beize her durch Lösen von 2272 g Alaun und 2045 g essigsaurem Blei in 5683 g siedendem Wasser, zusammen 10000; zieht vom Niederschlage 4272 g Beize von 14° Bé klar ab und verdünnt auf 6° Bé. Nun werden:

8000 g dieser Beize (6° Bé)
1000 „ Weizenstärke
1000 „ gebrannte Stärke
625 „ Tournantöl
10 „ Fuchsin

zusammen im Kleisterkessel „gekocht" und auf 10000 g gestellt. Diese Beize für Rot wird aufgedruckt; das Fuchsin dient als „Blendfarbe", um den farblosen Druck dem Auge sichtbar zu machen. (Ebenso werden für andere Farben Methylviolett, Indigkarmin, Gelbholz etc. als Blendfarben verwendet.) Das bedruckte Zeug gelangt dann in die „Lufthänge", einen auf 30—50° geheizten feuchten Raum, worin es einen Tag oder länger hängen bleibt; die Essigsäure des Thonerdeacetats verdunstet und basisches Thonerdeacetat wird unlöslich auf der Faser fixiert. Hat man Eisenoxydulacetat aufgedruckt, so findet hier gleichzeitig Oxydation zu Eisenhydroxyd statt, weshalb der Raum auch „Oxydationsraum" heifst. Jetzt folgt das „Degummieren" oder „Abziehen" mittels eines Abzugsbades von Kuhkot mit Kreide, für hellere Farben Weizenkleie, auch Natriumphosphat, -arseniat, -silicat, oder Kreide allein, in Wasser suspendiert; diese Bäder haben den Zweck, die Thonerde weiter zu fixieren (S. 554), die frei gemachte Essigsäure zu binden, namentlich aber, die nicht fixierte Druckfarbe, Kleister und Gummi abzulösen. Dazu ist der Kuhkot ganz besonders geeignet, der dabei am wenigsten das nicht bedruckte Weifs mit abgelöster Beize beschmutzt; doch ist seine Verwendung nicht mehr so allgemein wie früher.

Dann wird gewaschen und im Alizarinbade, welchem man etwas Türkischrotöl (Kreide, Zinnsalz, Essigsäure, Gerbsäure und Leim) zusetzt, ausgefärbt, in Färbekufen, ganz wie beim Färben beschrieben. Der Leim hat die Eigenschaft, das Weifs zu schonen, die Anziehung des Alizarins durch die nicht gebeizten Stellen einzuschränken, ohne es indessen ganz verhindern zu können. Zur Reinigung des Weifs und zur Entfernung des nicht fixierten Farbstoffs wird gründlich geseift (aviviert) und gewaschen.

Will man einen durchaus weifsen Grund haben, so genügt das Seifen nicht, es ist ein Chloren erforderlich. Man zieht das Zeug rasch durch eine verdünnte alkalische Chlorkalk- oder Bleichsodalösung; das freie Alizarin im Weifs wird rasch zerstört und entfärbt, während das Alizarinrot (wenigstens das aus reinem Alizarin) kaum angegriffen wird. Doch ist das Chloren stets mit grofser Vorsicht auszuführen, und manche Anilinfarben vertragen es überhaupt nicht. Das Chloren geschieht in Waschapparaten, indem man das Zeug durch die Lösung zieht und sogleich auswäscht. Zuweilen führt man das mit der Lösung beladene Zeug durch einen mit Wasserdampf gefüllten Kasten zur Verstärkung der Wirkung („Dampfchlor"). Gleichzeitig mit dem Chlor kann man noch einen Zusatz von Ultramarin geben, zur Verdeckung des Gelb.

2. Dampffarben. Die Beize wird mit dem Farbstoff zusammen

aufgedruckt; darauf folgendes Dämpfen erzeugt und befestigt den Farblack. Das Verfahren gestattet eine aufserordentlich vielseitige und gleichzeitige Verwendung der verschiedensten Farbstoffe, ist einfach auszuführen, giebt sehr echte Färbungen und hat deshalb die früher gewöhnliche, erste Methode mehr und mehr verdrängt.

Für Alizarinrot, und auch für viele andere Farblacke, wird zur Erhöhung der Farbe das Zeug in der Regel zunächst mit Türkischrotöl geklotzt, „geölt", und getrocknet. Dann wird die Druckfarbe aufgedruckt, welche hier besteht (Lauber) z. B. aus:

10	kg	Alizarin Gelbstich (15%)
3,4	„	essigsaurem Kalk v. 10° Bé
6,4	„	essigsaurer Thonerde v. 5½ Bé
4	„	oxalsaurem Zinnoxyd (saure Lösung)
16	„	Verdickung von S. 566.

Die freie Essigsäure (in der Verdickung) ist erforderlich, um die Bildung des unlöslichen Alizarinlackes schon vor dem Drucken zu verhindern, und wird dazu zu solchen Dampffarben immer angewendet; sie ist aber etwas störend dadurch, dafs sie die Stahlrakel angreift, so dafs das gelöste Eisen nachher das Rot trüben kann. Man verhindert den Übelstand entweder durch galvanisches Verkupfern der Rakeln, besser aber, nach Storck und Lauber, durch Verwendung des Rhodanaluminiums als Beize für Dampfrot, und ebenso des Rhodaneisens, -chroms für die anderen Farblacke; diese Rhodanbeizen bilden ohne freie Säure beim Dämpfen den Farblack. Eine solche Druckfarbe enthält z. B.:

10	kg	Alizarin Gelbstich (15%)
3,4	„	essigsauren Kalk v. 10° Bé
3,0	„	Rhodanaluminium v. 19° Bé
3,2	„	oxalsaures Zinnoxyd
16	„	Verdickung, bestehend aus 15 kg Weizenstärke, 45 l Wasser, 22 l Tragantschleim à 62 g, 3,36 kg Tournantöl.

Die Rhodanverbindungen geben überhaupt lebhaftere Färbungen als die Acetate, weil sie leichter fixiert werden, haben aber die unangenehme Eigenschaft, durch die beim Dämpfen entweichenden Zersetzungsprodukte der Rhodanwasserstoffsäure die Zeuge anzugreifen, wenn nicht für rasche Entfernung dieser sauren Dämpfe gesorgt wird; man mufs deshalb vor dem Dämpfen längere Zeit in einem mäfsig erwärmten kräftig ventilierten Raum „hängen" lassen. Das „Hängen" oder „Oxydieren" geht dem Dämpfen auch vorauf bei Anwendung von Eisenbeizen.

Das Dämpfen zur Fixierung der Beize und gleichzeitigen Bildung des Farblacks auf der Faser geschieht mit gespanntem Dampf von ½—2 Atm. Überdruck, in geschlossenen Cylindern, am besten in Continue-Dämpfapparaten, z. B. von Mather & Platt. Ein solcher besteht aus einem grofsen eisernen Kessel, in welchem das Zeug auf Kupferrollen mit dem Mitläufer langsam fortbewegt wird, aus engen Schlitzen ein- und austretend, welche nur wenig Dampf durchlassen. Bewegtes Zeug wird viel gleichmäfsiger gedämpft als ruhendes. Beschmutzen der Ware durch Tropfenbildung, namentlich durch

herabfallende Tropfen, ist sorgfältig zu verhindern. Wegen der beim Dämpfen entweichenden Säuren ist das Innere des Kessels mit Firnis überzogen, welcher alle 14 Tage zu erneuern ist. Der Apparat von Mather & Platt faſst etwa 50 m Ware auf einmal; es passieren in 1 Min. 50—80 m Zeug (Lauber).

Nach dem Dämpfen wird in der Regel durch ein Kreidebad gezogen, geseift und gewaschen. Wenn durch das Seifen etwas Farbstoff losgelöst und dadurch das Weiſs angefärbt wird, kann auch hier ein schwaches Chloren erforderlich sein.

B) Indirekter Druck. Um kleinere weiſse Muster auf farbigem, z. B. rotem Grunde herzustellen, kann man, statt den Grund zu drucken, wie folgt verfahren: Man bedruckt den Stoff mit „Reserven", „Schutzpappen", Stoffen, welche das Zeug vor Färbung schützen und färbt das Ganze z. B. mit Indigblau aus. Nach Entfernung der Schutzpappen hat man ein weiſses Muster auf farbigem Grunde, eine Methode, die schon den alten Indiern bekannt war. Als mechanisch wirkende Reserven verwendet man Pfeifenthon, mit Terpentinöl und Harzen etc. zu einer plastischen Druckmasse angerührt; man entfernt dieselben nachher wieder durch Benzin. Meist verwendet man, z. B. auch für Alizarinrot,

3. chemisch wirkende Reserven, welche wesentlich aus Citronensäure oder citronensaurem Natron bestehen; die Citronensäure hat die für den Zeugdruck wichtige Eigenschaft, mit den Thonerde-, Eisen- und Chromacetaten und anderen Beizensalzen lösliche, durch Dämpfen nicht fällbare Doppelsalze zu bilden, somit das Fixieren der Beize und die Bildung der Farblacke an den gebeizten Stellen zu verhindern; auch durch die Abziehbäder, Phosphate etc. findet keine Fixierung statt. Die Citronensäure wird dazu als Natronsalz oder als konz. Citronensaft, mit Kleister verdickt, aufgedruckt. Man klotzt mit Beize, druckt die Reserven auf, fixiert und färbt aus; oder man druckt die Reserven auf, trocknet, klotzt mit einer Mischung von Beize und Alizarin (mittels der Druckwalze) und dämpft. Aufgeklotzte und durch Hängen fixierte Beize läſst sich auch durch Aufdrucken von Citronen-, Wein- oder Oxalsäure wieder wegnehmen.

Um z. B. auf hellrotem Grunde dunkelrote und weiſse Blumen herzustellen, bedruckt man a) für die dunkelroten Blumen mit dunkelroter Dampffarbe nach S. 570, b) für die weiſsen Blumen mit Reserve für Rot, bestehend aus:

13 kg licht gebrannter Stärke,
6 „ dunkel „ „
23 l Wasser,
27 „ citronens. Natron von 25° B.

(Die Stoffe werden zusammen gekocht und kalt gerührt.) Dann wird c) die hellrote Grundfarbe über das Ganze gedruckt; dann gedämpft u. s. f. (Lauber).

4. Druck mit Enlevagen. Man kann auch das Zeug zunächst unifärben und nachträglich an bestimmten Stellen durch Aufdrucken von ätzenden Stoffen, „Enlevagen", „Ätzpappen", die Farbe wieder zerstören

und das Weifs blofslegen. Ein krapprot gefärbtes Zeug wird z. B. mit Citronensäure oder Weinsäure bedruckt und durch ein schwaches Chlorbad genommen; an den säurehaltigen Stellen wird durch frei gemachtes Chlor der Farbstoff zerstört, an den übrigen nicht.

In der Regel wird beim Zeugdruck nur eine Seite des Zeuges scharf gemustert; die Linksseite ist nur wenig gefärbt und zeigt das Muster verschwommen, soweit die Druckfarbe oder -beize durch das Gewebe durchgesickert ist; bei Verfahren 4. und event. auch bei 3. ist das Zeug auf beiden Seiten gleichmäfsig gefärbt, nur die weifsen Muster sind auf der Rückseite undeutlich. Druckt man gleichzeitig mit den Reserven oder Enlevagen eine Beize auf, so kann man nachher durch Ausfärben des Ganzen auch auf diesen weifsen Mustern noch Farben fixieren.

Die Druckverfahren im besonderen sind verschieden nach dem chemischen Charakter des Farbstoffs, und man kann sie einteilen, wie die Färbemethoden, in a) Drucken mit phenolartigen Farbstoffen, b) mit basischen Farbstoffen, c) mit indifferenten Farbstoffen und d) mit Mineralfarbstoffen. Die Säurefarbstoffe, welche sich mit wenigen Ausnahmen nicht auf Baumwolle färben lassen, sind auch für Baumwolldruck nicht für waschechte Farben anwendbar; man kann sie höchstens wie jeden löslichen Farbstoff mittels Albumin, einzelne mittels Thonerde- und Chrombeizen, waschunecht, aufdrucken. Viel verwendet werden für gedruckte Kattune die Benzidinfarbstoffe, namentlich Chrysamin, auch Kongo u. a., mit welchen durch Klotzen die weifsen Partieen der fertig gedruckten Ware überfärbt werden. Die Säurefarbstoffe spielen aber die Hauptrolle beim Wolldruck.

a) Die Phenolartigen Farbstoffe sind die wichtigsten für den Kattundruck, insonderheit das Alizarin und die übrigen zahlreichen neueren Anthracenfarbstoffe, welche S. 553 aufgezählt sind, z. B.:

Alizarin,	Beize	Thonerde (Sn, Ca),	für Rot und Rosa,
„	„	Eisen,	„ Violett und Schwarz,
„	„	Chrom,	„ Braunviolett,
Anthragallol,	„	„	„ Braun,
Alizarinschwarz,	„	„	„ Schwarz,
Alizarinblau (S),	„	„	„ Blau,
Gallocyanin,	„	„	„ Violett,
Coeruleïn (S),	„	„	„ Oliv,
Galloflavin,	„	„	„ Gelb.

Diese Farbstoffe können zu den verschiedensten Mischfarben in einer Druckfarbe gemengt und z. B. mit ein und derselben Chrombeize ganz nach den beim Alizarin beschriebenen Methoden aufgedruckt werden. Von den natürlichen phenolartigen Farbstoffen dienen die gelben namentlich für Mischfarben:

Quercitron, Kreuzbeeren, Gelbholz, Wau } mit Chrom-, Thonerde- und Zinnbeize.

Blauholz dient namentlich für ein Chromschwarz. Man verwendet im Zeugdruck die Extrakte, z. B. die schon teilweise oxydierten, an Hämateïn reichen aber sehr verschiedenwertige Blauholzextrakte, Hämateïn genannt, welche in schwarzen, im Wasser löslichen Brocken in den Handel kommen. Man druckt mit Chromacetat auf, dämpft und klotzt mit Kaliumbichromatlösung zur weiteren Entwickelung des Schwarz. Oder man druckt mit chlorsaurem Chromoxyd zusammen, welches man durch doppelte Zersetzung von schwefelsaurem Chromoxyd mit chlorsaurem Baryt oder billiger chlorsaurem Kali (SO_4K_2 kryst. aus), erhält; beim Dämpfen zersetzt sich chlorsaures Chromoxyd in Chromsäure und ClO_2; erstere oxydiert den Farbstoff, letzteres greift aber leicht das Zeug an, wenn man es nicht vor dem Dämpfen in der gut ventilierten Lufthänge behandelt, wie bei den Rhodanbeizen (S. 570). Das Klotzen mit Kaliumbichromat können manche Farben nicht vertragen, z. B. nicht Alizarinrot, welches etwas Chrom aufnimmt und braun anläuft.

b) Die basischen Farbstoffe erfordern eine wesentlich andere Behandlung; sie werden auch beim Druck, wie in der Baumwollfärberei, mittels Tannin und Antimonsalz befestigt. Fixieren mit einer Lösung von arseniger Säure in Glycerin oder mit Albumin giebt wenig waschechte Farben, während die Tannin-Antimondoppelsalze durchaus wasch- und seifenechte Druckfarben sind.

Man druckt z. B. für Methylenblau mit der Druckfarbe (Lauber):

1250	g	Stärke
250	„	Mehl
7	„	Wasser
8	l	Tragantschleim à 62 g
2½	„	Essigsäure von 6° Bé
325	g	Methylenblau BR
½	l	Öl

werden gekocht, nach dem Erkalten wird eine Lösung von:

750	g	Tannin
1	l	Wasser
1	„	Essigsäure 6°

eingerührt. Die freie Essigsäure ist erforderlich, um eine Fällung der unlöslichen Verbindung der Farbbase mit Tannin vor dem Druck zu verhindern. Alsdann wird gedämpft, wobei nach dem Entweichen der Essigsäure der Tanninfarblack fixiert wird. Dann folgt ein Bad von Brechweinstein oder von einem anderen Antimonsalz (S. 549) und Kreide, wie beim Färben; dann Seifen und Waschen, event. auch schwaches Chloren. — Auf ähnliche Weise wird gedruckt mit Malachit-, Brillantgrün und Auramin. Fuchsin, Methylviolett, Safranin etc. verwendet man selten für sich allein, weil sie zu wenig lichtecht sind, sondern nur zum Nüancieren; Methylviolett z. B. als Zusatz zum Methylenblau, um dessen grünlichen Ton zu verdecken.

Man ist imstande, diese basischen Farbstoffe neben mit Alizarinrot und den übrigen phenolartigen Farbstoffen als Dampffarben zusammen aufzudrucken, und alle gemeinsam durch Dämpfen zu befestigen. Das nachfolgende Antimonbad schadet den phenolartigen Farbstoffen nicht.

c) Indifferente Farbstoffe. Indigodruck. Indigblau wird selten direkt gedruckt, weil das schwierig ist; Indigo mufs zum Druck mit Hilfe eines Reduktionsmittels, $SnCl_2$, Glycose etc. und Natronlauge in Indigweifsnatron umgewandelt werden. Nach Schlieper & Baum klotzt man z. B. ein Zeug mit Glycoselösung, druckt den mit konzentr. Natronlauge angeriebenen Indigo auf, dämpft kurz, läfst an der Luft zu Blau oxydieren und nimmt durch verdünnte Schwefelsäure. Nach diesem Verfahren kann man Indigblau auch auf Alizarinrot drucken; die Druckfarbe beizt das Rot gleichzeitig als Alizarinnatron und Thonerdenatron fort. Oder man druckt künstliches Indigblau durch Aufdrucken von Orthonitrophenylpropiolsäure (S. 505) und Borax, nachdem man vorher mit xanthogensaurem Natron (hier das beste Reduktionsmittel) geklotzt hat; man läfst in der Hänge oxydieren und nimmt nachher durch Säure. Der Druck mit künstlichem Indigo ist teuer und wird nur für kleine Muster angewendet.

Leichter und sehr häufig stellt man Indigblaumuster durch Ätzen küpenblau gefärbter Stoffe her. Ätzbeizen für Indigblau sind Chromsäure, Bromate, Ferricyankalium und Alkali etc. Die weifs gebeizten Stellen lassen sich gleichzeitig wieder färben. Man druckt z. B. Aluminiumbromat und dämpft; die frei werdende unterbromige Säure zerstört das Blau und gleichzeitig wird Thonerde fixiert, so dafs man das entstandene Weifs mit Alizarin oder Coeruleïn rot, oliv etc. ausfärben kann. Oder man druckt mit einer aus Kaliumbichromat und Soda bestehenden Beize, der man gleichzeitig Albumin und irgend einen chromsäurebeständigen Mineralfarbstoff, wie Zinnober, Chromgelb zusetzt, und zieht durch ein Bad von Schwefelsäure und Oxalsäure; die frei gemachte Chromsäure zerstört das Indigblau und koaguliert zugleich das Albumin, welches die zugesetzten Farbstoffe befestigt (s. Albuminfarben).

Der Reservedruck für Indigblau, Aufdrucken von Thon und Kupfersalzen etc. vor dem Ausfärben in der Küpe, früher sehr verbreitet, ist nicht mehr viel üblich.

Anilinschwarz (vgl. S. 562). Das zum Färben von Anilinschwarz dienende Gemisch von salzsaurem Anilin, Kaliumbichromat und Schwefelsäure ist zum Druck nicht anwendbar, weil es sich nicht hält und zu sauer ist. Man druckt eine neutrale Druckfarbe, bestehend aus salzsaurem Anilin, Kaliumchlorat und einem sauerstoffübertragenden Mittel auf; als letzteres diente anfangs Kupferchlorid, welches aber die Stahlrakeln stark angreift. Jetzt wird in der Regel statt des löslichen Kupfersalzes gefälltes Schwefelkupfer angewandt; das Schwefelkupfer oxydiert sich beim Hängen der bedruckten Ware in der Lufthänge bei etwa 30° C. zu Kupfersulfat, welches sich mit dem salzsauren Anilin zu Kupferchlorid umsetzt und in 24—36 Std. das Schwarz entwickelt. Am besten sauerstoffübertragend wirkt Vanadiumchlorür, aus vanadinsaurem Ammon, $VdO_3(NH_4)$, durch Mischen mit Salzsäure und Natriumbisulfit hergestellt;

1 Teil Vanadium vermag die Oxydation von 60000 Teilen Anilin zu Schwarz zu vermitteln. Das seltene Vanadium, in schwedischen Mineralien und in Thomasschlacke enthalten, hat aber wegen seines hohen Preises bis jetzt das Schwefelkupfer nicht zu verdrängen vermocht. Beide Stoffe werden der Druckfarbe unmittelbar vor dem Druck zugemischt.

Die Druckfarbe besteht z. B. aus:

20 l	Wasser
$4\frac{1}{2}$ kg	Stärke
1 „	ClO_3K
1 „	NH_4Cl

werden gekocht, nach dem Erkalten rührt man ein:

2 kg	salzsaures Anilin
4 l	Wasser

und setzt kurz vor dem Druck

2 kg CuS-Paste (30%)

hinzu. Nach der Entwickelung des Schwarz in der Hänge (oder im Mather & Plattschen Anilinschwarzapparat) folgt ein Bad von Kaliumbichromat und Soda, um das grünliche Schwarz in nicht nachgrünendes reines Schwarz zu verwandeln; dann wird geseift und gewaschen. Chloren, zur Reinigung des Weifs, ist mit Vorsicht anzuwenden, da starkes Chloren das Schwarz in Braun verwandelt.

Für Dampfschwarz wählt man statt des salzsauren Anilins, dessen Salzsäure die Fässer angreifen würde, Anilin, Kaliumchlorat und Weinsäure oder einfacher chlorsaures Anilin (letzteres erhält man durch doppelte Zersetzung von Anilinsulfat und Bariumchlorat), beide ohne CuS; sie entwickeln in der „Hänge“ kein Schwarz, wohl aber beim Dämpfen.

Als Reserven für Anilinschwarz dienen basische Stoffe, wie Thonerdenatron (Reserverot), Potasche, Kalkacetat oder Rhodankalium, arseniksaures Natron u. a. Beim Aufdrucken von Thonerdenatron und nachfolgenden Überdrucken von Anilinschwarzmischung kann nachher im Alizarinbade rot gefärbt werden, beim Reservieren mit Bleiacetat und Ausfärben mit Kaliumchromat orange u. s. f. Fertiges Anilinschwarz wieder fortzuätzen ist bis jetzt nicht möglich.

Catechubraun, Cachou, erhält man durch Aufdrucken von Catechu mit Kupfernitrat, NH_4Cl, und etwas Essigsäure; für Dunkelbraun setzt man auch noch Eisenbeize zu; beim Hängen entwickelt sich durch die oxydierende Wirkung des Kupfersalzes das Braun. Man zieht nachher durch Kreide und wäscht. Oder man oxydiert zu Braun mittels Chromatlösung u. a. Mittel. Zusätze von Blauholz, Rotholz, Gelbholz mit entsprechenden Beizen geben die mannigfachsten Nüancen von Braun, Puce etc. Catechubraun ist durch Echtheit ausgezeichnet.

d) Mineralfarben. Die im Zeugdruck ziemlich viel verwendeten Mineralfarben können gedruckt werden a) durch Befestigen der fertigen Farbstoffe mit Albumin, als Albuminfarben; b) durch doppelte Zersetzungen von Lösungen; c) durch Dämpfen von Lösungen.

Albuminfarben. Das Drucken derselben ist am einfachsten von allen Druckmethoden. Wenn ein Farbstoff mit Albuminlösung angerührt, auf Baumwolle gedruckt und das Albumin durch Dämpfen nachher un-

löslich gemacht wird, so wird der Farbstoff ziemlich waschecht fixiert. Unter dem Mikroskop erscheint hier, im Gegensatz zu den übrigen Färbe- und Druckmethoden, die Faser ungefärbt mit angeklebtem Farbstoff.

Als Albumin verwendet man in der Regel das Blutalbumin; dasselbe wird in den Schlachthäusern gewonnen aus den in Würfel zerschnittenen erstarrten Blutkuchen durch Ablaufenlassen des Serums vom koagulierten Fibrin und vorsichtiges Eindunsten des Serums zur Trockene. Es kommt in gelblich bis braun gefärbten hornigen Blättern in den Handel, verunreinigt durch die Salze des Blutes. Sein Wert wird bestimmt durch den Grad der Löslichkeit und Farblosigkeit. Durch Terpentinöl kann es gebleicht werden. Sehr helle Farben müssen mit dem erheblich teureren Eiereiweifs fixiert werden. — Viel weniger gut, und gar nicht waschecht, fixieren Caseïn, in Borax gelöst, und Kleber.

Zur Herstellung der Druckfarbe mischt man die Albuminlösung mit Öl oder Glycerin, um sie geschmeidiger und weniger schäumend zu machen, ohne Stärkeverdickung.

Nach dem Drucken wird mäfsig gedämpft; und zur Entfernung des Geruchs schwach gechlort. Als Albuminfarben verwendet man hauptsächlich:

Ultramarin	Zinnober
Guignets Grün	Zinkweifs
Ocker (Chamois)	Rufs (für Schwarz und Grau)
Chromgelb und -Orange	Carminrot und andere Lackfarben
Umbra	Berlinerblau (selten).

Für nicht waschbare Ware werden auch die wasserlöslichen Anilinfarbstoffe: Fuchsin, Eosine, Säurefarbstoffe u. s. w. mit Albumin gedruckt.

Mineralfarben, durch doppelte Zersetzung erzeugt. Für Chromgelb und -Orange druckt man Bleinitrat und -acetat, durch Stärkekleister verdickt, auf, fixiert mit Ammoniakwasser und färbt in einem Bade von Kaliumbichromat aus. Eisenchamois erzeugt man durch Drucken von Eisenvitriol und Passieren durch Natronlauge und nachher durch Chlorkalk. Ebenso Manganbister, nach Methoden, welche ganz den Färbemethoden entsprechen.

Mineral-Dampffarben. Wennschon auch die Albuminfarben als Dampffarben zu bezeichnen sind, versteht man unter diesen im engeren Sinne die durch Dämpfen von Lösungen ohne Albumin fixierten, sehr waschechten Farben. Berlinerblau wird in der Regel als „Dampfblau“ gedruckt in folgender Weise: Man druckt eine Lösung von Ferrocyankalium und Weinsäure (Oxalsäure), durch Stärkekleister verdickt, auf; noch besser mit Zusatz von Ferricyankalium und Ferrocyanzinn (zur Erhöhung der Farbe); dann wird langsam gedämpft. Die freie Ferrocyanwasserstoffsäure zersetzt sich zunächst in weifses oder hellblaues Eisencyanür und Blausäure, durch nachfolgende Oxydation in der Luft-

hänge oder in einem Kaliumbichromatbade wird das Blau entwickelt. Als Reserve kann man Zinkoxyd oder Kreide aufdrucken.

Ein sehr seifenechtes und schönes, leider ziemlich teures Dampfgelb ist das Cadmiumgelb, hergestellt durch Drucken von Cadmiumnitrat und Natriumhyposulfit, welche sich beim Dämpfen zu Schwefelcadmium umsetzen. — Chromgelb, als Dampffarbe durch Drucken von Bleiacetat mit chlorsaurem Chromoxyd und Dämpfen erzeugt, wird seltener angewendet.

Appretur.

Die fertig gedruckten Baumwollzeuge werden stets appretiert, um ihnen ein gefälligeres, glänzenderes und solideres Aussehen zu geben. Oft wird in betrügerischer Absicht die Appretur sehr stark aufgetragen, so dafs das Fadenscheinige eines Gewebes vollständig verdeckt und sein Gewicht um 10 bis 25 % vermehrt wird. Beim Waschen solcher Zeuge wird der Käufer erst über den wahren Wert seiner Ware aufgeklärt.

Die Appreturmasse besteht aus Stärkekleister, und zwar aus Kartoffelstärke, für feinere Gewebe auch aus Reisstärke; seltener aus Dextrin. Zum Beschweren werden in den Kleister weifser Thon, Gips, Kreide, Schwerspat, Magnesiumsulfat eingerührt; zur Erhöhung der Geschmeidigkeit und des Glanzes Paraffin, Wachs, Fette, Seife; Glycerin oder Spuren von Chlormagnesium erhalten eine schwache Feuchtigkeit; Ultramarin oder Eisenchamois oder Benzidinfarbstoffe korrigieren das Weifs. Die Appreturmasse wird als dünner Kleister auf das Gewebe aufgeklotzt und sofort auf geheizten Gufseisentrommeln getrocknet. Stärkere Appreturen machen die Farben matt und können nur linksseitig gegeben werden.

Soll das Zeug nicht schmaler werden, wie beim Trocknen gewöhnlich der Fall, so wird es in einer Rahmenappreturmaschine getrocknet, welche das über die Trockenwalzen ziehende Zeug mittels längsseitig eingreifender Nadeln mehr und mehr breit spannt. Nach dem Trocknen folgt in der Regel „Kalandern“, Glätten zwischen schweren glatten Gufseisenwalzen. Durch Schlagen mit Holzstampfen kann man dem Baumwollstoff Seidenglanz geben — „Satinieren“. Überhaupt vermag man durch verschiedene mechanische Nachbehandlungen das Aussehen der gefärbten Zeuge sehr wesentlich zu verschönern.

Anhang: Tinte.

Litt.: Schluttig und Neumann, Die Eisengallustinten 1890.

Tinte ist eine mehr oder weniger tief gefärbte Flüssigkeit, welche zum Schreiben dient. Eine vollkommene schwarze Schreibtinte soll folgende Bedingungen erfüllen: Sie soll tief schwarz aus der Feder fliefsen, soll den Farbstoff in Lösung enthalten, dünnflüssig sein, nach dem Eintrocknen durch Wasser und Alkohol nicht auszuwaschen, soll licht- und luftbeständig, überhaupt möglichst unvergänglich sein; sie soll

beim Aufbewahren sich halten, auf gut geleimtem Papier nicht durchschlagen und Papier- und Stahlfedern nicht angreifen. Eine Tinte, welche alle diese Bedingungen erfüllt, giebt es bis jetzt nicht.

Im Altertume schrieb man auf Papyrus mit Rufs oder anderen Körperfarben, welche mit einem schleimigen Bindemittel angerührt wurden. Solche Flüssigkeiten mit suspendierten unlöslichen Körperfarben setzen beim Stehen einen Niederschlag ab, was durch gummiartige Zusätze zwar vermindert, aber nicht aufgehoben werden kann; zu viel Gummi etc. macht die Tinte zu dickflüssig und verhindert das Ausfliefsen aus der Feder. Ein suspendierter Farbstoff, auch wenn er aus einer Lösung in feinster Verteilung ausgefällt ist, giebt eine körnige Schrift, macht feine Haarstriche unmöglich und haftet schlecht auf dem Papier; selbst mit Klebmitteln befestigt, läfst es sich leicht wegradieren.

Die gewöhnliche Tinte ist Eisen-Gallustinte, welche man durch Vermischen von Tannin oder einem wässerigen Galläpfelauszug mit Eisenvitriollösung in richtigem Verhältnis darstellt. Es entsteht zunächst gerbsaures Eisenoxydul, bezw. durch Spaltung der Gerbsäure gallussaures Eisenoxydul, welche löslich und farblos sind; beim Stehen an der Luft bildet sich alsbald eine tiefblauschwarze Flüssigkeit von gerbsaurem und gallussaurem Eisenoxyd bezw. -oxydoxydul, aus welcher diese Verbindungen sich mehr und mehr als Niederschlag absetzen. Ist die Mischung ganz frisch und oxydfrei, so ist die Tinte anfangs beim Schreiben kaum sichtbar, die Lösung dringt aber tief in das Papier ein und scheidet in demselben bei der Oxydation an der Luft die tief schwarzen und fest haftenden Eisenverbindungen aus. Ist die Tinte alt und die Oxydation weit vorgeschritten, so enthält sie reichlich Bodensatz in einer nicht mehr nachdunkelnden hellen Lösung suspendiert. Heute wird der Eisengallustinte zur Verlangsamung der Oxydation stets etwas Säure (HCl), zur Beschränkung des Absetzens eine mäfsige Menge Gummi arabicum, G. Tragant oder Dextrin und zur Verhinderung des Schimmelns eine Spur Karbolsäure oder Sublimatlösung hinzugesetzt. Man löst 23,4 g Tannin, 7,7 g Gallussäure, 30 g Eisenvitriol, 10 g Gummi arab., 2,5 g HCl und 1 g Karbolsäure zu 1 l. Immer ist Eisengallustinte beim Aufbewahren vor Luftzutritt zu schützen, namentlich im Tintenglas, dem man deshalb zweckmäfsig eine enge, oben trichterförmig erweiterte Öffnung giebt. Gute Eisengallustinte verblafst nach Jahren kaum; absichtlich, z. B. durch Chlor, zerstörte Schriftzüge dieser wie aller Eisentinten können durch Blutlaugensalz wieder sichtbar gemacht werden.

Den hauptsächlichsten Anstofs zur Verbesserung der alten bodensatzreichen Gallustinten gab 1855 Leonhardi mit seiner „Alizarintinte“, welche neben gerb- und gallussaurem Eisen freie Indigblausulfosäure gelöst enthält. Die tiefblaue Indigblausulfosäure macht die frische Tinte

schon beim Schreiben gut sichtbar und als Säure beim Aufbewahren haltbar. Wenig freie Säure schadet dem Papier nichts, da dieselbe durch basische Stoffe des Papiers, durch das Ammoniak der Luft und durch das entstehende Eisenoxyd allmählich gebunden wird (HCl sich auch verflüchtigt); gröfsere Mengen aber, namentlich SO_4H_2, zerstören das Papier und dessen Leimung, so dafs die Schriftzüge durchschlagen, und greifen die Stahlfedern stark an. Die Untersuchungen von Schluttig & Neumann zeigen, dafs aufser Gallus- und Galläpfelgerbsäure auch Pyrogallol, gebromte und sulfonierte Pyrogallole, sowie Hämatoxylin (als Abkömmling des Pyrogallols) mit Eisen „Tinten" geben, d. h. schwarze auf Papier haftende, beständige Schriftzüge liefern, dafs dagegen die dunkelen Eisensalze der Salicylsäure und des Brenzcatechins durch Wasser ziemlich leicht ausgewaschen werden können und die nicht beizenziehenden Phenole, wie Phenol, Resorcin, Phloroglucin etc. auf Papier eintrocknend überhaupt keine dunkelen Schriftzüge hinterlassen. Gerbsäuren, welche Eisen grün färben, sind als lichtunecht ebenfalls nicht brauchbar; Gallussäure giebt schwärzere Schrift als Tannin.

Sehr verbreitet sind Blauholztinten. Blauholzextrakt oder Hämatoxylin giebt mit Eisensalzen eine an sich schon stark gefärbte Lösung, welche durch Oxydation des Hämatoxylins zu Hämateïn (S. 506) noch sehr nachdunkelt, aber auch wie die Eisengallustinte längeres Aufbewahren nicht verträgt, wenn nicht etwas freie Säure zugesetzt wird. Da sie kein reines Schwarz, sondern ein Schwarzviolett giebt, wendet man meist Mischungen von Gallus- und Blauholztinten an. Die schwarze Blauholz-Chromtinte, eine Mischung von Blauholzauszug mit Kaliumchromat, ist nicht lichtecht. Zusatz von Alaun macht die Blauholztinte noch mehr rötlich.

Die Nigrosin- und Indulintinten sind einfache Lösungen von wasserlöslichem Nigrosin bezw. Indulin ohne weiteren Zusatz; sie haben den Nachteil, dafs sie nicht schwarz sind und auch nicht werden; sie lassen sich auch leicht abwaschen. Von allen künstlichen Farbstoffen für Tinte am geeignetsten wäre Anilinschwarz, wenn sich eine haltbare Lösung damit herstellen liefse.

Rote Tinten enthalten Rotholz, Alaun, Weinstein und Gummi; oder Karmin in Ammoniak mit Gummi gelöst; oder einfach Fuchsin, Eosin etc. in Gummiwasser gelöst. Die violette Anilintinte enthält wasserlösliches Anilinviolett. Blaue Tinten können durch Lösen von frisch gefälltem, mit Salzsäure ausgewaschenem Berlinerblau in Oxalsäure hergestellt werden.

Kopiertinten sind solche Tinten, welche das Kopieren des Geschriebenen gestatten. Sie sind ähnliche Mischungen wie die gewöhnlichen Schreibtinten, nur konzentriertere Lösungen und mit mehr Gummi und etwas Glycerin versetzt, so dafs ein aufgeprefstes feuchtes Papier von dem noch löslichen Tintenfarbstoff aufnimmt. Gummi und Glycerin verhindern zu rasches Unlöslichwerden; Glycerin macht aber die Schrift klebrig.

Gerberei.

Litt.: Käs, Praktisches Lehrbuch der Lohgerberei, 1891. — Heinzerling, Grundzüge der Lederbereitung, 1882. — Eitner, Lederindustrie in Philadelphia, 1877.

Das Wort „gerben“ stammt von „gar“ ab und bedeutete ursprünglich überhaupt etwas zubereiten, jetzt nur, tierische Haut in Leder verwandeln. Die Gerberei ist ein sehr altes chemisches Gewerbe; gegerbte Häute dienten im Altertum zur Kleidung und zum Überziehen hölzerner Schilde. Die Indianer Amerikas verstanden, Häute mit dem fetthaltigen Hirn von Tieren zu gerben. Die heutige Lohgerberei soll von den Arabern stammen (Corduanleder von Cordova?); weifsgares Leder wurde in der Mitte des 16. Jahrhunderts in Frankreich bereitet, früher schon in China. Noch heute beruht die Gerberei auf fast rein empirischen Grundlagen, doch sind seit kurzem Lehrgerbereien in Freiberg i. S. und in Leeds, neben der älteren Versuchsstation in Wien (Eitner) errichtet worden.

Die tierische nasse Haut fault rasch, wird beim Trocknen steif und hornartig und verwandelt sich, mit Wasser gekocht, in löslichen Leim. Die gegerbte Haut, das Leder, widersteht der Fäulnis, bleibt schmiegsam und wird von kochendem Wasser nicht oder schwierig zu Leim gelöst. Je nach den Gerbemitteln unterscheidet man:

a) Loh- oder Rotgerberei; Gerben mit Gerbsäure, gewöhnlich mit der gerbsäurehaltigen Eichenrinde, Lohe;

b) Weifs- oder Alaungerberei, Gerben mit Alaun und Kochsalz;

c) Sämisch- oder Ölgerberei, Gerben mit fetten Ölen;

d) Mineralgerbung, Gerben mit Mineral-, insonderheit Eisensalzen.

Der Wert des in Europa verbrauchten Leders wird auf 2 Milliarden Mark geschätzt; den gröfsten Teil davon erzeugt England. Von deutschen Erzeugnissen ist Sohlleder geschätzt; Deutschland führte 1890 Häute und Felle für 65 Mill. Mk. mehr ein als aus, Borke und Gerberlohe für 12 Mill. Mk.; an Lederwaren führte es ein für 52 Mill. Mk., aus für 162 Mill. Mk., darunter für lederne Handschuhe 9 bezw. 30 Mill. Mk. Von aufsereuropäischen Ländern haben die Vereinigten Staaten die gröfste Lederindustrie, deren Wert nahezu 900 Mill. Mk. betragen soll.

Die tierische Haut besteht aus Epidermis a, Fig. 176, Corium b und Fetthaut c. Zur Lederbereitung dient nur das Corium, die Lederhaut, welche wesentlich aus viel verschlungenen, im allgemeinen parallel zur Oberfläche liegenden, unter dem Mikroskop leicht unterscheidbaren Gewebsbündeln besteht. Dieses Bindegewebe ist in kaltem Wasser unlöslich, verliert aber in kochendem Wasser seine organisierte Struktur und löst sich zu Leim auf; es löst sich nicht in Kalkwasser, quillt mit Säuren auf und löst sich allmählich und wird durch Basen wieder ausgefällt. Zwischen den Gewebsfasern befindet sich, aufser löslichen Eiweifsstoffen, das Coriin, eine eiweifsähnliche, in Wasser unlösliche, in Kalkwasser lösliche Intercellularsubstanz, welche beim Trocknen der Haut die Gewebsfasern verkittet und die Haut steif macht. Coriin und Bindegewebe stehen vielleicht in ähnlicher Beziehung zu einander, wie Seidenleim zu Seidenfibroin; die Substanz des Bindegewebes hat, wie es scheint, dieselbe Zusammensetzung wie das Seidenfibroin, $C_{15}H_{23}N_5O_6$, und Coriin ist ein Umwandlungsprodukt des Bindegewebes, aus welchem es auch bei anhaltender Einwirkung von Kalk hervorzugehen scheint.

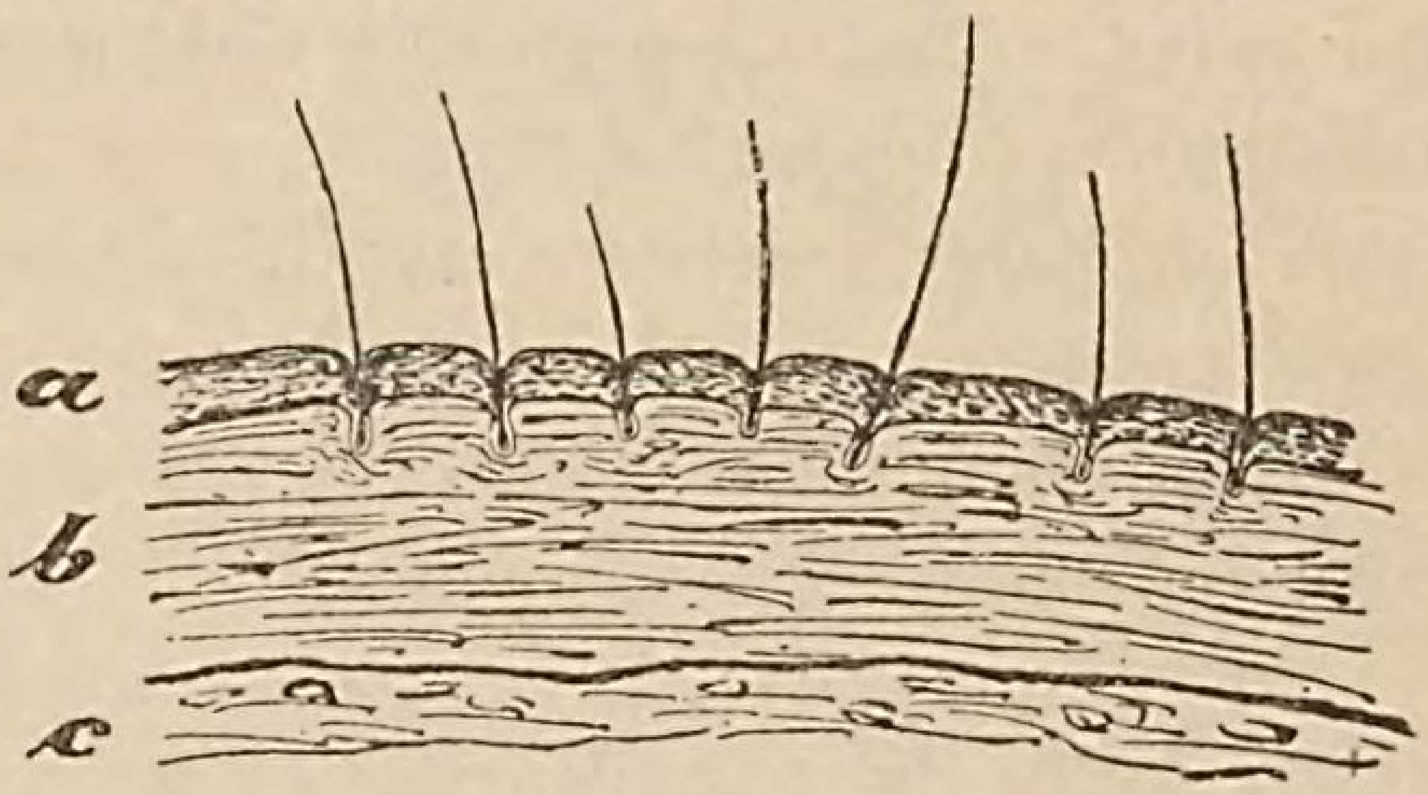


Fig. 176.

Die Epidermis, Oberhaut, besteht aus einzelnen Zellen, deren äufsere Schicht verhärtet und abgestorben ist. Durch die Epidermis hindurch sind die Haare gewachsen, mit ihren Wurzeln in Einstülpungen des Coriums stehend. In diese Einstülpungen, die Haarsäckchen, münden die Fettdrüsen.

Die Fetthaut, Unterhaut, besteht aus lockerem Bindegewebe und enthält Muskelfasern, Blutgefäfse, Schweifsdrüsen etc.

Die äufsere Seite der Haut heifst Epidermis- oder Narbenseite; Narben sind die von den Haarwurzeln erzeugten Vertiefungen. Die innere Hautseite heifst Fleisch- oder Aasseite. — Epidermis und Fetthaut werden vor dem eigentlichen Gerbeprozefs entfernt. Der Gerber bekommt die Häute oder Felle frisch, „grün“, oder getrocknet oder gesalzen. An der Luft getrocknete Häute halten sich einige Zeit, besser aber gesalzen. Die in grofsen Massen aus Südamerika (Buenos Ayres) ausgeführten Rindshäute werden auf der Aasseite mit Kochsalz bestreut.

1. Lohgerberei.

Das meiste Leder, namentlich das gewöhnliche Schuhleder, ist lohgares. Für Sohlleder verwendet man die dicken Ochsenhäute, für Oberleder die leichteren Rinds-, Kuh- (Vaches) und Rofshäute, namentlich aber Kalbfelle, welche dünnes, sehr haltbares und geschmeidiges Leder geben; grofse Mengen getrocknete Kalbfelle kommen aus Ostindien, Südamerika und Rufsland, Schaffelle aus Australien. Schweres Leder für Sattler und Riemer ist lohgares oder weifsgares Leder, zumeist von Rinds- und Rofshäuten. Auch die starken Maschinenriemen sind lohgar.

Gerbstoffe. Gerbsäurehaltige Stoffe sind im Pflanzenreiche sehr verbreitet. Die nach ihrem Vorkommen unterschiedenen Gerbsäuren: Eichenrindengerbsäure, Gallusgerbsäure (Tannin), Catechu-, Sumach-, Kaffee-, Kinogerbsäure und zahlreiche andere sind sämtlich in Wasser leicht lösliche, amorphe schwach saure Stoffe, von zusammenziehendem Geschmack, welche mit Eisensalzen schwarzblaue oder schwarzgrüne Fällungen geben, Leim und Eiweifs aus wässerigen Lösungen fällen und Haut in Leder verwandeln. Einige derselben, z. B. Tannin, dienen vorzugsweise in der Zeugfärberei zum Befestigen von Beizen und Farbstoffen (s. S. 549), andere dienen vorwiegend oder ausschliefslich zur Gerberei. Man unterscheidet wohl Gerbsäuren, welche bei der trockenen Destillation Pyrogallol liefern, wie Tannin, und solche, welche Brenzcatechin liefern; letztere sind im allgemeinen für die Gerberei geeigneter. Die Gerbsäure der Eichenrinde wird vom Leder am festesten gebunden, während Tannin durch heifses Wasser ziemlich leicht wieder ausgezogen wird. Zum Gerben dienen:

Eichenrinde, Lohe, von Quercusarten, vorwiegend in Deutschland benutzt, giebt ein sehr dauerhaftes vorzügliches Leder. Die deutschen Eichenwälder geben jährlich gegen 800 000 cbm Lohe, decken aber nur $^1/_4$ des inländischen Bedarfs. Die Bäume werden zum Entrinden gefällt, am zweckmäfsigsten während des reichlichsten Saftzuflusses im Juni; zu anderen Jahreszeiten gefällte Bäume müssen mit Dampf entrindet werden (Dampflohe). Die Gerbsäure ist hauptsächlich in der mittleren Rindenschicht enthalten, am reichlichsten in der glatten „Spiegellohe“ junger Bäume; der Gerbstoffgehalt der Rinde schwankt zwischen 11—18%; der Preis für 100 kg Lohe zwischen 10—16 Mk. Zum Gebrauch wird die Rinde gewöhnlich gröblich zerschnitten und in kaffeemühlenartigen Lohemühlen, Glockenmühlen, zerkleinert.

Die Eichenrindengerbsäure, $C_{19}H_{16}O_{10}$, ist verschieden von Tannin, sie giebt erhitzt Brenzcatechin und mit Eisenoxydsalzen eine grünschwarze Fällung. Nach Neubaur ist die Gerbsäure der Eichenrinde nur teilweise in kaltem Wasser löslich, z. T. löst sie sich, vielleicht an Pectinstoffe gebunden, nur in heifsem Wasser. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure giebt sie ein in Wasser unlösliches, in Ammoniak lösliches amorphes rotes Zersetzungsprodukt, das „Eichenrot“. Einen ähnlichen Stoff, das „Phlobaphen“, enthält die Rinde bereits fertig gebildet; derselbe scheint wesentlich die rotbraune Färbung des lohgaren Leders zu erzeugen.

Fichtenrinde, von *Pinus abies*, wird in Süddeutschland, Öster.-Ungarn, Ostseeprovinzen etc. viel verwendet, ist billig und fällt jetzt reichlich als Nebenprodukt der Cellulosefabriken ab, giebt aber weniger dichtes und dauerhaftes Leder als Eichenlohe. Der Gerbstoffgehalt beträgt 5—10%. In Amerika wird eine sehr verbreitete Art Leder mit der Rinde der Hemlocktanne, *Abies canadensis,* mit etwa 8% Gerbstoff, hergestellt; das Hemlockleder, Sohl- und Oberleder, ist aber geringwertig, hart, spröde und rötlich gefärbt, sehr billig. — Seltener benutzt werden die meist gerbstoffärmeren Rinden von

Ulmen (Norwegen), Weiden (in Rufsland für Juchtenleder), Pappeln, Erlen, Buchen etc. — Garouille, die Wurzelrinde der Zwergeiche Südfrankreichs, liefert dort das feste braune Vacheleder. Die Rinde von Akazien wird aus Australien eingeführt.

Quebracho ist das Holz des Quebrachobaumes, *Loxopterygium Lorentzi* (Santiago), mit 16—20% Gerbsäure, wovon nur etwa die Hälfte in kaltem Wasser, die andere in heifsem Wasser löslich ist. Wird jetzt auch in Deutschland massenweis für Oberleder benutzt, namentlich in Form von Extrakten. Das Holz und das damit gegerbte Leder haben den Übelstand, sich am Licht rötlich zu färben. Eichenholz und Kastanienholz sind ebenfalls reich an Gerbsäure.

Von allen Rinden und den Hölzern kommen auch eingedickte Extrakte in den Handel, welche zur Beschleunigung des Gerbens dienen; dabei ist beim Fichtenrindenextrakt die Eigenschaft von Wichtigkeit, durch seinen Gehalt an anderen Säuren, neben Gerbsäure, schwellend auf die Haut zu wirken, bezw. die geschwellte Haut weniger rasch zusammenzuziehen, als reine Gerbsäure (s. unten).

Sumach, Schmack, mit 12—17% Gerbsäure, besteht aus getrockneten und gemahlenen Blättern, Zweigen und Blütenstielen von *Rhus coriaria*, *Rh. cotinus* etc., welche in den Mittelmeerländern, auch in Ungarn, Tirol, Schweden wachsen. Wird sehr ausgedehnt in Ungarn, Tirol für helle Leder, für Portefeuilles etc. verwendet, welche indes gegen Wasser weniger widerstandsfähiger sind, als Lohe-Leder.

Galläpfel sind die kugeligen Auswüchse an Eichenblättern, infolge des Stiches der Gallwespe entstehend. Sie enthalten die echte Galläpfelgerbsäure, das Tannin, und zwar die orientalischen (Aleppo, China) 60% und mehr, die europäischen nur 10—20%. Der Tanningehalt ist vor dem Ausbrechen des jungen Insekts am höchsten; die durchbohrten (helleren) sind tanninärmer. Die echten Galläpfel werden selten zum Gerben benutzt (S. 582), mehr die ihnen nahestehenden Knoppern, die Auswüchse am Eichelkelch, ebenfalls durch Insektenstiche hervorgerufen, mit etwa 40% Gerbstoff. Sie kommen aus den Donauländern und dienen in Österreich-Ungarn sehr ausgedehnt für Sohlleder; sie spielen dort dieselbe Rolle wie bei uns die Eichenlohe.

Valonea, Valonia, Eckerdoppen, mit 25—40% Gerbsäure, sind die Fruchtbecher der Ziegenbarteiche der griechischen Inseln. Wird bei uns als verstärkender Zusatz zur Eichenlohe, in den Donauländern auch für sich, neben Knoppern, angewendet.

Catechu, Cachou, Cutsh, japanische Erde, ist der eingedampfte wässerige Auszug ostindischer Mimosen; enthält die amorphe Catechugerbsäure mit farblosen Krystallen von Catechin durchsetzt. Die Catechugerbsäure fällt Eisenoxydsalze grünschwarz. Catechu dient sowohl wegen seines Gerbsäure-, wie des Catechingehaltes zum Färben (S. 510 u. 562). — Dividivi mit 20—50% Gerbstoff sind die braunroten Schoten eines westindischen Strauches. — Kino ist der eingetrocknete Saft von tropischen Pterocarpusarten. Ist sehr reich an Tannin, gerbt stark rot.

Zur Bestimmung der Gerbsäure fällt man dieselbe aus dem wässerigen

Auszug mit gepulverter reiner Blöfse und wägt den Niederschlag; rascher kann man auch mit Kaliumpermanganat titrieren, doch ist die letztere Methode sehr von der Art der Ausführung abhängig.

Vorbereitung der Häute. Dieselbe hat den Zweck, das Corium möglichst von den übrigen Hautbestandteilen zu sondern und die Gewebsfasern des Coriums aufnahmefähig für den Gerbstoff zu machen. Da die Haut im höchsten Grade zu Fäulnis neigt, so kann bei Unaufmerksamkeit leicht eine vollständige Zerstörung derselben eintreten; gleichwohl bestehen die vorbereitenden Operationen zum Teil in beginnenden Fäulnisvorgängen, welche nicht zu vermeiden sind und die Hautsubstanz immer etwas angreifen. Der Zustand der Haut im Augenblick des Zusammenbringens mit dem Gerbstoff ist in erster Linie bestimmend für die Beschaffenheit des Leders.

Einweichen. Die frischen Häute werden in (fliefsendes) Wasser gehängt und von Blut und Schmutz befreit; gesalzene oder getrocknete Häute bedürfen längerer Zeit, bezw. des Walkens zum vollständigen Durchweichen. Ist das Wasser faulig, z. B. von Abwässern von Zuckerfabriken, so kann nach kurzer Zeit durch Ansiedelung von Pilzen auf den Häuten Anschwellen, Fleckigwerden und Zerstörung der Häute stattfinden.

Enthaaren. Um die Epidermis mit den Haaren, bezw. der Wolle von dem Corium zu trennen, wendet man verschiedene Methoden an. Man „kalkt“ die Häute, d. h. man legt sie in Kalkmilch ein, welche sich in cementierten Gruben, den „Kalkgruben“ oder „Äschern“ befindet, und zwar anfangs in dünne, dann in eine zweite stärkere Kalkmilch, und gewöhnlich noch in eine dritte, legt öfter um, unter Aufrühren der Kalkmilch, und läfst 2—4 Wochen liegen, bis die Epidermis sich leicht abschaben läfst. Rationeller als das Einlegen ist ein Durchziehen der zusammengebundenen Häute durch die Kalkgrube mittels eines Drehkreuzes, in der „Drehkälke“. Der Kalk lockert die Gewebsfaser und löst das Coriin; zu langes Kalken macht das Leder mürbe und rauh. Die Menge des Kalkes bemifst der Gerber nach Gefühl. Rascher als Kalk wirkt Natronlauge, die man zuweilen durch Zusatz von Soda zum Kalkäscher herstellt.

Sehr rasch, in 1—2 Tagen, sind Haare und Epidermis abzulösen durch Schwefelnatrium, neuerdings öfter angewendet; ebenso durch Calciumsulfhydrat, z. B. Gaskalk (S. 268), und namentlich durch das seit Jahrhunderten von den Türken als Bartzerstörungsmittel verwendete „Rhusma“, d. i. ein Gemisch von gelbem Schwefelarsen, Auripigment, Operment, As_2S_3, oder von rotem Realgar, As_2S_2, mit Ätzkalk, welche sich mit Wasser zu arsenigsaurem und sulfoarsenigsaurem Kalk umsetzen; letztere Verbindung wirkt wie Calciumsulfhydrat. Während Rinds- und Kuhhäute und Kalbfelle meist mit Kalk enthaart werden, behandelt man z. B. Zicklein- und Lammfelle für Handschuhleder in einem Bade von Schwefelarsen und Kalk, oder trägt diese Mischung als dicken Brei auf die Haarseite auf. Die grofse Giftigkeit dieses Enthaarungsmittels ist ein Übelstand.

Ein anderes sehr verbreitetes Enthaarungsmittel, namentlich für Sohlleder, ist das „Schwitzen“. Die Häute werden mit der Fleischseite nach innen

zusammengeschlagen und in Gruben oder Kästen 2—3 Tage geschichtet. Schon nach 24 Std. beginnt ein Fäulnisprozefs unter Erwärmung und Entwickelung von Ammoniak; man mäfsigt die Fäulnis durch öfteres Umlegen und unterbricht rechtzeitig. Besonders im Sommer ist grofse Achtsamkeit erforderlich, bei guter Leitung aber soll das Schwitzen die Häute weniger angreifen als das Kalken.

Das Enthaaren selbst wird mit dem Haareisen vorgenommen, einer etwas gebogenen stumpfen Klinge, mit Handgriffen an jeder Seite. Die Haut wird mit der Fleischseite auf den „Schabebaum“ ausgeereitet und mit dem Schabemesser „gehaart“ oder „abgepält“, wobei gleichzeitig, unter öfterem Spülen mit Wasser, der gröfste Teil des Kalks herausgedrückt wird. Darauf bearbeitet man mit dem ähnlichen, aber geraden und scharfen „Schereisen“ die Fleischseite, die Fetthaut abschneidend, was ebenfalls keine Schwierigkeiten hat.

Entkalken und Schwellen. Das von Ober- und Fleischhaut befreite Corium heifst „Blöfse“. Nach dem Ausdrücken des freien Kalks und Waschen mufs noch der Rest des, zum Teil an Fettsäuren gebundenen, Kalks entfernt werden; derselbe würde das Leder brüchig machen, Gerbsäure binden und das Gerben erschweren. Sodann wird, oft gleichzeitig mit dem Entkalken, das Corium „geschwellt“, d. h. aufnahmefähig für Gerbsäure gemacht. Das Bindegewebe der ungeschwellten Blöfse ist zwar leicht durchdringlich für Gerbsäure- und andere Lösungen, nimmt aber den Gerbstoff nicht ordentlich auf; wohl aber nach dem Schwellen, welches vermutlich in einer oberflächlichen Umwandlung der einzelnen Gewebsfasern in neue chemische Verbindungen besteht, welche die Gerbsäure leichter binden (S. 591). Durch das Schwellen wird die feste opake Blöfse schlüpfrig, durchscheinend und verdickt sich um das Mehrfache.

Zum Entkalken allein dient häufig, z. B. für Kalbfelle, ein Bad von Tauben-, Hühner- oder Hundekot, dessen Wirkung schwer zu erklären ist, da die in dem Kot enthaltenen Phosphate und Ammoniaksalze bei dessen alkalischer Reaktion den Kalk erst recht unlöslich machen sollten. Oder man entkalkt und schwellt gleichzeitig mit gesäuertem Gerstenschrot oder -Kleie, der „weifsen Schwellbeize“, die man durch Anrühren des Schrotes mit Wasser und halbtägiges Stehenlassen bis zur beginnenden Milchsäurebildung herstellt. Oder man wendet (nur für lohgares Leder) „rote Schwellbeize“ an, den sauer gewordenen Auszug ausgenützter Lohe; oder auch (seltener) sehr verdünnte Mineralsäuren, Salzsäure oder Schwefelsäure, von höchstens 0,1 % Gehalt. Die Säuren lösen den Kalk und schwellen das Corium; bei zu langer Einwirkung wird die Faser schliefslich ganz zu Gallerte gelöst.

Gerben. Das seit alters gebräuchliche und noch heute, namentlich in Deutschland für Sohlleder, zumeist angewendete Gerbeverfahren ist die „saure Grubengerbung“. Die geschwellten Blöfsen werden in einer in die Erde gegrabenen, mit Holz ausgekleideten Grube mit gemahlener Eichenlohe abwechselnd geschichtet, „versetzt“, so dafs unten und zwischen den ausgebreiteten Blöfsen eine sorgfältig verteilte, einige cm dicke Schicht Lohe kommt; oben wird ausgenützte Lohe darauf gedeckt und dann die Grube mit Wasser gefüllt. Die Wasser zieht die

Gerbsäure langsam aus der Lohe aus und überträgt sie ebenso langsam und gleichmäfsig auf die Blöfsen. Nach 6—8 Wochen ist die Lohe erschöpft, aber die Blöfse noch lange nicht durchgegerbt. Man entleert die Grube, schichtet die Blöfsen in einer anderen in umgekehrter Reihenfolge ebenso mit frischer Lohe, läfst 3—4 Monate liegen und wiederholt dies „Versetzen", je nach Dicke der Blöfse, noch ein drittes bis fünftes Mal. Man sagt, „die Häute stehen auf dem ersten, zweiten etc. Satz"; jeder spätere Satz erfordert mehr Zeit und bekommt mehr Lohe als der vorhergehende.

Nach $1^1/_2$ bis 2 Jahren, für Sohlleder, für sehr dickes nach 3 Jahren, ist das Leder „gar", was der Gerber auf dem frischen Schnitt desselben erkennt. Die geschwellte Blöfse hat sich in Berührung mit der Gerbsäure allmählich wieder zusammengezogen und das Gallertartige wieder verloren,, und das gare Leder hat durch und durch feste Struktur und eine gleichmäfsige hellbraune Farbe. Ob ein Leder vollkommen durchgegerbt ist, erkennt man auch an dem Verhalten gegen Essigsäure; lohgares Leder bleibt in verdünnter Essigsäure ziemlich unverändert, während nicht ganz durchgegerbtes in der Mitte anschwillt und durchscheinend wird.

Die Grubengerbung liefert ein vorzügliches Leder, erfordert aber sehr viel Zeit, und man kürzt jetzt die Dauer erheblich ab durch Gerben oder Vorgerben mit Extrakten. Nach v. Schröder ist ferner die erste Bedingung eines rationellen Gerbens, dafs die Blöfse zunächst in verdünnte, dann in immer konzentriertere Gerbsäurelösungen gebracht wird, was nur mit Extrakten möglich ist. Man stellt z. B. 5 Kästen mit Extrakten von steigendem Gehalt her, läfst die Blöfsen der Reihe nach hindurchgehen und hält den Gehalt der Kästen durch Überschöpfen bezw. Zusatz frischer Extrakte auf gleicher Höhe. Bei der heutigen Grubengerbung wird zwar anfangs mit dünnen Lohebrühen („Färbe") vorgegerbt, später aber in den Gruben der Gehalt an Gerbsäure nicht gesteigert. Mit Extrakten kann die Gerbdauer dicker Sohlleder z. B. auf 9 Monate abgekürzt werden; nicht weiter, da die Blöfse unter allen Umständen sich nur langsam mit Gerbsäure verbindet. Eine weitere Beschleunigung des Gerbens, „Schnellgerbung", durch Anwendung von Luftleere oder von Druck, durch Zusätze wie Borax, oder durch sofortige Anwendung starker Gerbsäurelösungen giebt unvollständig gegerbte schlechte Leder, da die Gerbsäure, zu rasch zugeführt, die Oberfläche der Haut zusammenzieht und ihr weiteres Eindringen selbst verhindert.

100 Teile (trockene) Haut liefern etwa 70 Teile (trockene) Blöfse und 90—115 Teile eichenlohgares Leder (vergl. S. 591) Mit Hemlockrinde läfst sich ein Gewicht von 160 erzielen; mit Zusatz von Beschwerungsmitteln beim Zurichten (s. u.), namentlich der viel angewendeten Mischung von gleichen Teilen Glycose und Bittersalz, ein Gewicht von 175 und mehr (Eitner).

Zurichten. Das lohgare Leder ist in der Regel braun gefärbt, das mit junger Lohe gegerbte heller als das mit alter Lohe; Weidenrinde, Valonea und Sumach geben fahle bis gelbe, Sumach die hellsten Nüancen. Das Zurichten hat den Zweck, das gare Leder dichter, widerstandsfähiger und schöner aussehend zu machen. In Frankreich geschieht das Zurichten meist in besonderen Fabriken. Sohlleder wird in der Regel nur langsam getrocknet und durch Hämmern oder Walzen gedichtet. Oberleder wird vor dem vollständigen Trocknen zunächst eingefettet, wodurch es geschmeidiger und wasserundurchlässiger wird. Das Fett, am besten eine halbfeste „Lederschmiere“, z. B. eine Mischung von Thran, Talg und Dégras (dem zum Teil oxydierten Thran, welcher bei der Sämischgerberei abfällt; wird besser gebunden als gewöhnliche Fette), wird auf die Fleischseite dick aufgetragen, durch Hängen in einem mäfsig geheizten Raume läfst man es möglichst einziehen und streicht den Überschufs ab. Durch das „Falzen“ werden dickere Stellen der Fleischseite, ebenso die rauhen Kanten abgeschnitten, z. B. mit dem „Blanchiereisen“; oder man ebnet die Fleischseite mit dem „Schlichtmond“, einem ringförmigen Messer mit umgebogenem Rande. Die durch das Trocknen entstandene Steifigkeit wird durch Ausrecken aufgehoben, oder durch Bearbeiten mit dem gekerbten „Krispelholz“. Die Narbenseite wird glatt gestofsen („auf den Wind machen“) und event. durch „Pantoffeln“ noch mehr geglättet. Zuweilen wird das Leder durch Maschinen in zwei dünnere Hälften „gespalten“. Schwarzes Oberleder wird vor dem Einfetten auf der Narbenseite mit Eisenacetat eingerieben (gerbsaures Eisen) und event. noch mit Blauholzlösung behandelt. Oder es wird gleich gewichst durch Aufbürsten einer Mischung von Lampenrufs mit Öl und Talg. Lackierte Leder sind wichtig für Schuhe (Kalb-), Bandeliere, Wagen und Mützenschirme, Militärhelme; zum Lackieren des Schuhleders dienen Leinöl- und Lackfirnisse mit Kienrufs, Berlinerblau etc. angerieben. Der Lack für Schuh- und Wagenleder mufs wie das Leder selbst weich und dehnbar und nicht klebrig sein.

Das durch Weichheit und Wasserdichtheit ausgezeichnete russische Juchten- oder Juftenleder, jetzt überall fabriziert, für Sattler- und Portefeuillewaren, ist mit Weidenrinde gegerbt, und auf der Narbenseite mit Birkenteeröl eingerieben, dem es seinen eigentümlichen Geruch verdankt. Die Zurichtung ist ebenfalls eigenartig. Die schmutzig rote Farbe wird mit Alaun und Sandelholz hergestellt.

Chagrin, aus Rufsland und dem Orient stammend, ist lohgares Esels- oder Rofsleder, dessen gewarzte Narbenseite eigentümlich ist. Man stellt die Warzen her durch Bestreuen mit den Samenkörnern von *Chenopodium album*, jetzt auch durch Pressen.

Saffian oder Maroquin (Marocco) ist ein ursprünglich im Orient, in Nordafrika, Astrachan mit Sumach gegerbtes Ziegenleder, durch schöne gleichmäfsige Färbungen ausgezeichnet, welche eine sehr sorgfältige Vorbereitung vor dem Gerben voraussetzen; die imitierten Saffiane stammen von Kalb- und Schaffellen. Man schwellt mit Kleienbeize; durch das Gerben mit Sumach bleibt die Farbe hell. Man färbt z. B. rot mit Zinnchlorid (Alaun, Weinstein) und Cochenille; jetzt sind für die mannigfachsten Farben die Anilinfarben gebräuchlich. Saffiane finden ausgedehnte Verwendung zu Luxuswaren, Einbänden,

Polstermöbeln, Reisekoffern, Etuis etc. Die feinsten farbigen Leder werden in Österreich und in der Umgebung von Mainz hergestellt; die Leder für die feinen Wiener Galanteriewaren stammen z. T. aus dem Westen Deutschlands (Mayer, Michel & Denninger in Mainz).

2. Weifs- oder Alaungerberei.

Weifs- oder alaungares Leder wird, statt mit Gerbsäure, mit Alaun oder Thonerdesulfat und Kochsalz gegerbt; das Corium nimmt diese Salze begierig auf und verwandelt sich in Leder, hält die Salze aber nicht so fest wie Gerbsäure, so dafs durch Wasser, namentlich kochendes, die Salze wieder in Lösung gehen und Haut zurückgebildet wird, bezw. Leim entsteht. In verdünnter Essigsäure quillt es auf wie ungegerbte Blöfse. Weifsgares Leder ist also viel unbeständiger und vergänglicher als lohgares, aber weifs und leicht zu färben und läfst sich in sehr kurzer Zeit herstellen. Man unterscheidet von den verschiedenen Arten der Weifsgerberei namentlich

a) gemeine Weifsgerberei,
b) ungarische „
c) Glacégerberei,
d) Pelzgerberei.

Die gemeine Weifsgerberei gerbt Kalb-, Schaf- und Ziegenfelle, hauptsächlich für Riemer und Sattler. Die Vorbereitung ist ähnlich wie bei der Lohgerberei; man enthaart mit Kalk, entkalkt und schwellt die Blöfsen mit Sauerbeize. Die Gerbbrühe enthält etwa 20% Salze, Alaun und Kochsalz in wechselnden Mengen, meist etwa $^2/_3$ vom ersteren, $^1/_3$ vom Kochsalz. Die Häute werden durch die Brühe hindurchgezogen oder darin geknetet, dann 24 Std. zusammengeschlagen in einen leeren Bottich gelegt und ungewaschen zum Trocknen aufgehängt. Das trockene, sehr zusammengeschrumpfte, steife Leder wird „gestollt“, d. h. auf einem halbkreisförmigen stumpfen, auf Holzgestell befestigten Eisen ausgereckt und geschmeidig gemacht, dann mit dem „Schlichtmond“ auf der Fleischseite beschnitten und weiter zugerichtet.

Nach der ungarischen Weifsgerberei werden schwere Ochsen-, Kuh- und Rofshäute, für gröbere Sattlerarbeiten, Pferdegeschirre etc. gegerbt. Die Häute müssen mit der Gerbebrühe mehrere Male durchgewalkt und dann mehrere Tage hingelegt werden. Das Weichmachen geschieht durch Rollen mit Holzschuhen; zuletzt wird tüchtig eingefettet.

Die Glacégerberei, eine aus Frankreich stammende Industrie von gewaltiger Ausdehnung, liefert das Glacéhandschuhleder. Eine tadellose Gleichmäfsigkeit, Sauberkeit und Glanz der Narbe wird nur durch gröfste Sorgfalt erzielt. Man verwendet Felle von jungen Zicklein, welche das beste, weiche, feine und sehr haltbare Handschuhleder geben; aus einem Fell werden 3 Handschuhe geschnitten. Billigere Ware liefern die Lammfelle; das Leder ist dicker, weicher und dehnbarer, aber weniger haltbar. Die mit (eisenfreiem) Kalk oder Schwefelarsen und Kalk enthaarten, gereinigten, mit Hundekot behandelten

und mit Kleienbeize geschwellten Blöfsen kommen in die „Nahrung", d. i. einen Brei von Alaun- und Kochsalzbrühe mit Weizenmehl und Eidotter; in diesem gleichmäfsig angemachten Brei werden die Blöfsen tüchtig durchgeknetet, gewöhnlich mit blofsen Füfsen, wobei die Salze, auch Fette und Eiweifsstoffe des Eidotters und des Mehles, aufgenommen werden. Dann wird getrocknet, gestollt, geschlichtet etc. und besondere Sorgfalt auf das „Glacieren", d. h. Glänzendmachen der Narbenseite, verwendet. — Die „dänischen Handschuhe" sind aus Fellen mit beschädigter Narbenseite, durch Zurichten der Fleischseite hergestellt.

Kalbkidleder, ein aus Kalbfellen hergestelltes Leder, zu Schuhen verwendet und geschwärzt, wird, ebenso wie auch das feine Ziegenleder (Chevreaux) für elegante Schuhwaren, gleichfalls mit obiger „Nahrung" gegerbt. Den matten Glanz erzeugt man durch Bestreichen mit einer Emulsion von Wachs und Talg in Seifenlösung und Bügeln.

Das Färben des weifsgaren Leders, z. B. des Handschuhleders, geschieht durch Auftragen von Farbholzlösungen etc. mit Bürsten auf die Narbenseite, seltener durch Eintauchen des ganzen Leders in die Farblösung; durch die Thonerde des Leders werden Blauholz, Gelbholz und andere phenolartige Farbstoffe leicht fixiert. Auch mit basischen Anilinfarbstoffen, z. B. Phenylenbraun, läfst sich jedes Leder leicht färben.

Pelzgerberei. Pelze und Rauchwaren werden nicht eigentlich gegerbt; man entfernt nur die Fetthaut der Felle, reinigt gründlich, bestreut die Fleischseite mit Mehl oder Gerstenschrot, taucht die zusammengerollten Felle in eine Kochsalzlösung und läfst nachher einige Zeit liegen. Das sauer werdende Schrot befördert die gerbende Wirkung des Kochsalzes; die Haare und Epidermis dürfen nicht gelockert werden. Man verlangt von Rauchwaren, dafs sie weich und haltbar sind. — Die Kalbfelle der Militärtornister sind alaungar.

3. Sämisch- oder Ölgerberei.

Die Haut wird durch Behandeln mit fetten Ölen in Leder umgewandelt. Das sämischgare (von „chamois") Leder ist in der Regel gelblich gefärbt, sehr weich, fast wollig, zumal die immer etwas sprödere Narbe entfernt wird, aber nicht wasserdicht, verträgt Waschen, ja Kochen mit Wasser und wird verwendet zu Militär-Lederzeug (Rind), zu wasch- und wildledernen Handschuhen (Lamm, Reh, Zickel), als Putz- und Portefeuilleleder, Klavierleder, Bandagen und früher viel zu Beinkleidern (Kalb, Hirsch, Renntier etc.). In Japan dient es ausgedehnt als farbiges Luxusleder.

Die Vorbereitung der Kuhhäute, Kalbfelle etc. für diese Gerbung ist insofern eigentümlich, als aufser Epidermis und Fetthaut auch die Narbenseite des Coriums durch Abschneiden entfernt wird. Die entnarbten Blöfsen werden in Kleienbeize geschwellt und darauf mit Thran oder Baumöl bestrichen und eingerieben bezw. gewalkt. Das Einfetten und Walken wird wiederholt, bis kein Fett mehr aufgenommen wird. Nun hängt man einige Zeit an die

Luft und läfst dann in Wärmekammern etwas angären. Die Fette erleiden dadurch eine eigentümliche Oxydation, ähnlich wie bei der alten Türkischrotfärberei (S. 556); es entstehen Oxyfettsäuren, welche sich, wie Gerbsäure, mit dem geschwellten Corium fest verbinden, so dafs sie durch Waschen, selbst mit Seife und Soda, nicht wieder abgegeben werden. Nach beendigter Gerbung wird das unangegriffene Fett mit Sodalösung ausgewaschen (die abfallende Emulsion ist das Dégras (S. 587), und das Leder durch Stollen, Schlichten etc. zugerichtet; meist wird es gespalten. — Wie bei der Türkischrotfärberei hat man auch bei der Sämischgerberei versucht, Leder mittels ricinusölsulfosauren Natrons herzustellen, wie es scheint, mit gutem Erfolge.

Fettgare Leder oder Crownleder heifsen Leder, welche durch einfaches Tränken von Blöfse mit Talg oder Rofsfett hergestellt werden. Dieselben sind sehr geschmeidig und dienen zu Nähriemen, z. B. zum Zusammennähen von Treibriemen. Oder man tränkt die Blöfse mit Glycerin (und etwas Borsäure oder Salicylsäure) und ähnlichen Stoffen.

4. Mineralgerbung. Schon vor 100 Jahren sind Versuche angestellt, ähnlich wie bei der Weifsgerberei mit anderen Mineralsalzen Leder herzustellen, namentlich mit dem dem Thonerdesulfat nahestehenden Eisenoxydsulfat (Knapp seit 1860). Eisenoxydsulfat wird von Haut sehr energisch, rasch und fest gebunden, und in 2—4 Tagen giebt die stärkste Haut ein fertiges Leder. Das Leder entspricht noch nicht allen Anforderungen, aber nach den vorliegenden Versuchen, welche noch nicht abgeschlossen sind, scheint es möglich zu sein, ein dem lohgaren Sohlleder ebenbürtiges eisengares Leder herzustellen. Da genügende Mengen Gerbsäure immer schwieriger zu beschaffen sind, und andererseits der Rohstoff für Eisenleder sehr billig und die Zeitdauer des Gerbens die denkbar kürzeste ist, so wäre ein gröfseres Interesse der Gerber an diesem Problem sehr wünschenswert. — Auch mit Chromalaun und Bichromaten versucht man Leder zu machen.

Pergament ist kein Leder; es wird aus Esels-, Schweinshäuten und Kalbfellen durch Abreiben der Blöfsen mit Kreidebrei und Bimstein hergestellt; zum Trocknen wird es ausgespannt. Das hornige Pergament geht feucht in Fäulnis über. Nicht zu verwechseln mit diesem echten, tierischen Pergament ist das vegetabilische, aus ungeleimtem Papier mit konz. SO_4H_2 hergestellte.

Theorie des Gerbens. Die erste Theorie des Gerbens stellte Séguin 1790 auf, wonach lohgares Leder eine Verbindung von Gerbsäure mit Leimsubstanz sei, dieselbe, welche beim Fällen von Leimlösung mit Gerbsäure entsteht; die Gewebsfaser des Coriums werde beim Schwellen in Leim umgewandelt. Nach Knapp (1858) ist diese Ansicht irrig, da die organisierte Struktur des Coriums beim Gerben erhalten bleibt, sogar noch stärker hervortritt, und andere leimgebende Stoffe bei gleicher Behandlung kein Leder liefern; ferner weil die Gerbsäure im Leder nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen gebunden sei und weil die verschiedenartigsten Stoffe, Fette und Mineralsalze Haut in Leder ver-

wandeln. Nach Knapp ist Gerben ein physikalischer Vorgang und die gerbenden Stoffe werden nur durch Oberflächenanziehung von der Gewebsfaser festgehalten. Leder sei „Corium, dessen Gewebsfasern durch irgend ein Mittel umhüllt und dadurch am Zusammenkleben verhindert werden.“

Man kann aber wohl richtiger annehmen, dafs das Gerben ein dem Färben der Woll- und Seidenfaser ganz analoger Vorgang ist. Wenn, nach den Forschungen von Knecht (S. 544), die Wollfaser durch die darin enthaltene oder aus ihr entstehende Lanuginsäure saure sowohl wie basische Farbstoffe und die Basen der Beizen: Thonerde, Eisenoxyd etc. chemisch zu Salzen bindet, so wird auch ein aus der Gewebsfaser des Coriums beim Schwellen entstehendes Umwandlungsprodukt die gerbenden Stoffe zu chemischen Verbindungen binden, Gerbsäure bei der Lohgerberei, Oxyfettsäuren bei der Sämischgerberei, Thonerde bei der Alaun- und Eisenoxyd bei der Eisengerbung.

Dazu kommt, wie von Schröder nachgewiesen hat, dafs Hautpulver oder die ganze Blöfse unter günstigen Bedingungen (S. 586) stets ein Maximum von 100 % ihres Gewichts an Gerbsäure bindet. Doch wird auch von überschüssiger Hautsubstanz aus einer Gerbsäurelösung niemals aller Gerbstoff aufgenommen, ein Teil bleibt stets gelöst, und die letzte Sättigung kann nur mittelst konzentrierterer Lösungen erreicht werden. Reine wasserfreie Hautsubstanz enthält 17,1—17,8 %, die mit Gerbsäure gesättigte 8,8—9,0 % Stickstoff.

Bei der Alaungerberei spielt noch das Kochsalz eine wesentliche Rolle, wie es scheint durch seine Fähigkeit, in bestimmter Konzentration, namentlich bei Gegenwart von etwas Säure, Coriin zu lösen und nachher mit demselben eine unlösliche Verbindung zu bilden. Kochsalz befördert die Bindung der Thonerde, aber nicht, wie man früher glaubte, durch Bildung von Chloraluminium; ohne Kochsalz, nur mit Alaun gegerbte Haut ist durchscheinend und bleibt nach dem Trocknen steif und hornartig (Reimer). Das Kaliumsulfat des Alauns ist unwesentlich und bleibt mit einem Teile der Schwefelsäure des Thonerdesulfats in der Brühe.

Leim.

Litt.: Fleck, Produkte aus tierischen Abfällen, 1878.

Leim ist ein Zersetzungsprodukt stickstoffhaltiger tierischer Bindegewebe. Diese verlieren beim Erhitzen mit Wasser (ähnlich wie die Stärkekörner) ihre organisierte Struktur, quellen auf und gehen allmählich in Lösung. Die Lösung gesteht beim Erkalten, noch in grofser Verdünnung, zu Gallerte (Gelatine) und trocknet zu einer hornigen durch-

scheinenden Masse, zu Leim, ein, welcher sich in heifsem Wasser wieder zu einer Flüssigkeit von ausgezeichneter Klebkraft löst.

Die Leimsiederei wird in Deutschland noch viel als Kleingewerbe betrieben, nach alten zum Teil wenig rationellen Verfahren, während namentlich in den Vereinigten Staaten eine blühende Grofsindustrie des Leims besteht. Je nach den Rohstoffen sind die Leimsorten bezw. -Industrieen verschieden. 1. Haut- oder Lederleim wird aus Häuten und Hautabfällen, Sehnen etc. gewonnen; die Industrie ist (namentlich war sie es früher) vielfach mit den Gerbereien verbunden und in Mittelpunkten der Lederindustrie, z. B. am Rhein (Köln, Worms), in Thüringen, Sachsen, besonders entwickelt. 2. Der Knochenleim wird aus dem Knochenknorpel hergestellt, seine Fabrikation ist mit der Gewinnung von Knochenmehl oder Phosphor vereinigt. 3. Die Industrie des Fischleims, bezw. der Hausenblase ist an den Fischfang gebunden. — Deutschland führte 1890 für 1,4 Mill. Mk. Leim und Gelatine ein und für 4,1 Mill. Mk. aus.

Die verschiedenen Leimsorten scheinen im wesentlichen einen und denselben Stoff zu enthalten, das Glutin, eine den Proteïnen verwandte, noch nicht rein dargestellte Substanz, mit etwa 49—51 $^0/_0$ C, 6,5—7,5 $^0/_0$ H, 17—18,8 $^0/_0$ N und 0,6 $^0/_0$ S. Das Glutin ist amorph, geruch- und geschmacklos, quillt in kaltem Wasser auf, löst sich in heifsem zu einer opalisierenden Flüssigkeit, wird durch Alkohol gefällt und ebenso, noch in gröfster Verdünnung, durch Gerbsäure, welche sich mit Glutin, wie mit dem organisierten Bindegewebe zu Leder, zu einer unlöslichen Doppelverbindung vereinigt. Alaun- und Eisenoxydsulfat fällen Glutin nur bei Gegenwart von Alkali. Durch längeres Kochen mit Wasser verliert Glutin die Klebkraft und die Fähigkeit zu gelatinieren. Gegen starke chemische Agentien verhält es sich ähnlich wie die Proteïne.

Ein dem Glutin ähnlicher, aber ihm an Klebkraft erheblich nachstehender Körper ist das Chondrin des Knorpelleims, welcher aus dem permanenten Knorpel (dem Rippen-, Luftröhren- und Nasenknorpel) durch Kochen mit Wasser entsteht, aber wegen seiner geringen Klebkraft technisch nicht hergestellt wird. Chondrin wird nicht nur durch Alkohol und Gerbsäure, sondern auch durch neutrale Thonerde- und Eisenlösungen, durch Bleizucker, Kupfervitriol u. a. Metallsalze gefällt. Viele andere tierische stickstoffhaltige Gebilde, z. B. die elastischen Fasern des Nackenbandes, die Hornsubstanz (Keratin), geben beim Kochen mit Wasser weder Glutin noch Chondrin.

Haut- oder Lederleim. Die wichtigste leimgebende Substanz ist das Bindegewebe der Lederhaut, das Corium (S. 581). Man verwendet für Hautleim die Abfälle der Gerbereien, Hautlappen, Oberhäute, Ohrlappen, Abfälle der Abdeckereien und Schlachtereien, die sehnigen Kalbs- und Hammelfüfse, Schwanzstücke, die Glieder der Ochsen (in Massen

aus Südamerika eingeführt), Hasen- und Kaninchenfelle, deren Haare die Hutmacher benutzen etc. Die schweren Büffel- und Rindshäute geben am meisten (bis 50 %) und auch den besten Leim; weniger und schlechteren Leim liefern Schafhaut (30 %) und Ziegenfelle (20 %). Abfälle von lohgarem Leder für Leim zu verwerten, hat noch nicht gelingen wollen, schon eher von weifsgarem, namentlich Handschuhleder.

Das „Leimgut“ wird zunächst mehrere Wochen bezw. Monate in cementierten Gruben in dünne Kalkmilch eingelegt. Der Kalk lockert und quellt das Gewebe, verseift Fette und löst die nicht leimgebenden Beimengungen, Coriin, Blut- und Fleischteile zum Teil. Alsdann wird gründlich ausgewaschen, in besonderen Waschmaschinen mit Rührwerken, in denen das Leimgut mittels fliefsenden Wassers von Kalk, Kalkseifen und Schmutz befreit wird. Das Kalken dient auch zum Haltbarmachen des Leimguts, wo es nicht sogleich verarbeitet werden kann, z. B. in den Gerbereien. Der Kalkschlamm wird als Dünger verkauft. — Eine noch erheblich bessere Reinigung und Vorbereitung des Leimguts wird durch Schweflige Säure erzielt, die in Deutschland noch wenig, und fast nur für Knochenleim (s. unten), in Nordamerika aber sehr häufig dazu verwendet wird. Die Schweflige Säure lockert das Gewebe stark auf, so dafs nachher das Lösen sehr erleichtert wird, bleicht gleichzeitig und giebt sehr hellen Leim.

Das vorbereitete und gewaschene Leimgut kommt nun zum Versieden. Man kocht in offenen, innen verzinnten Kesseln, über freiem Feuer oder mittels geschlossener Dampfschlangen, nach Zusatz von wenig Wasser aus; oder ohne Zusatz von Wasser durch Einführen von direktem Dampf („Dampfleim“); Leim löst sich, die Lösung wird von dem nicht löslichen Rückstand abgezogen; oben aufschwimmendes Fett und Kalkseifen werden abgeschöpft. Die grofse Schwierigkeit hierbei ist, die Zersetzung der fertigen Leimlösung durch das fortgesetzte Kochen zu verhindern. Am wenigsten rationell ist das „Ausschmelzen“, d. h. Auskochen des Leimguts mit Wasser, über freiem Feuer; man bringt dabei das Leimgut auf einen Siebboden, um es vor dem Anbrennen zu schützen. Bei dem „fraktionierten Schmelzen“ trägt man das Wasser in mehreren Portionen ein und zieht die fertige Leimlösung öfter ab; die ersten Abzüge geben einen erheblich besseren Leim als die späteren, die letzte dünne Brühe wird zum nächsten Schmelzen wieder verwendet. Gewöhnlich nimmt man so wenig Schmelzwasser, dafs die Leimbrühe nachher nicht eingedampft zu werden braucht; Einkochen bei Atmosphärendruck würde den Leim verderben. Am rationellsten ist das Ausschmelzen mit mehr Wasser bei niedrigerer Temperatur und Eindampfen der dünnen Leimbrühe in Vakuumkesseln, wie das in Nordamerika viel üblich ist.

Nach beendigter Lösung zieht man die noch trübe Leimbrühe in Klärgefäfse, Holzbottiche, mit schlechten Wärmeleitern umgeben; oder man filtriert von der Trübung durch Leinwandbeutel ab. Weniger gut ist Klären mit Alaun, weil derselbe, sich zum Teil lösend, die Klebkraft vermindert. Zuweilen wird zum Klären und gleichzeitigen Entfärben durch Knochenkohle filtriert. Eine vollständige Klärung wird übrigens meistens von Konsumenten gar nicht ge-

wünscht; man zieht einen etwas trüben und gefärbten Leim einem ganz klaren und farblosen vor, aus Furcht vor Anwendung von, die Klebkraft schädigenden, Agentien. — Der Lösungsrückstand wird ausgeprefst, getrocknet und als Stickstoffdünger mit etwa 4 % N verkauft.

Die fertige Leimbrühe wird in flache Holzformen in einer Schicht von etwa 0,8 cm Dicke ausgegossen und erstarrt über Nacht zu einer bräunlich gelben Leimgallerte von 80—90 % Wassergehalt, welche mit Drähten in die bekannten Tafeln zerschnitten wenden. In gröfseren Fabriken giefst man dickere Leimblöcke, läfst event. mit künstlicher Kälte erstarren und zerlegt sie mit Hobeln in Tafeln, bis zu 2 mm Dünne.

Das Trocknen der Gallert-Tafeln hat Schwierigkeiten, weil es möglichst rasch, aber nicht bei Temperaturen über 20° geschehen soll; die Gallerte neigt sehr zur Fäulnis und schmilzt bei höherer Temperatur wieder. Man trocknet in den kleineren Leimsiedereien an der Luft; die Tafeln werden in Horden auf Bindfadennetze gelegt und in luftige Räume gestellt. Bei feuchtem Wetter tritt dann oft Betriebsstillstand ein, und im Hochsommer und im Winter wird der Betrieb meist ganz eingestellt. Gröfsere Fabriken trocknen in vorsichtig geheizten der Sonne nicht ausgesetzten Räumen. Je dünner die Tafeln sind, um so wasserreicher kann man sie zum Trocknen bringen; und die dünnsten Leimtafeln, oft von Papierdünne, bürgen insofern für gute Klebkraft, als sie aus mindestens 2 mm dicker sehr wasserreicher Gallerte geschnitten sein müssen, deren Klebkraft also nicht durch langes Kochen gelitten hat.

Die fertigen Leimtafeln, „Tafelleim“, enthalten noch etwa 15 % Wasser und mehr oder weniger Asche; sie sind stark zusammengeschrumpft, dunkeler als die Gallerte war, und zeigen auf einer Seite die Eindrücke des Bindfadennetzes. Um ihren Glanz zu erhöhen, werden sie mit Wasser benetzt und gebürstet. — Sehr geschätzt wegen Klebkraft und Helle ist der „Kölner Leim“. Der russische Leim enthält oft beträchtliche Mengen Bleiweifs und andere Salze eingemengt. Leimpulver kommt seit 1885 in den Handel und verdient wegen seiner leichten Lösbarkeit mehr Beachtung. Das von Fleck empfohlene „Aussalzen“ des Leims aus der Brühe hat sich nicht eingeführt.

Knochenleim. Das organische Gewebe der Knochen, der „Knochenknorpel“, etwa $^1/_3$ des Knochengewichts ausmachend, löst sich ebenfalls in kochendem Wasser zu Leim (Glutin). Man gewinnt den Knochenleim am einfachsten, wenn auch nicht am billigsten, unter gleichzeitiger Herstellung von präzipitiertem „Knochenmehl“ (S. 153). Die Knochen werden in Körben in verdünnte Salzsäure von 1,05 spez. Gew. eingehängt, bis die Säure alles Mineralische gelöst hat und der zurückbleibende Knochenknorpel weich und durchscheinend geworden ist; die salzsaure Lösung giebt, mit (wenig) Kalk gefällt, Calciumphosphat, das präzipitierte Knochenmehl. Der Knochenknorpel wird zur Entfernung der Säure in Kalkwasser gewaschen und dann durch Kochen mit Wasser oder Dämpfen, wie für Hautleim beschrieben, zu Leim gelöst. Oben aufschwimmendes und suspendiertes Fett wird durch Abschöpfen bezw. Filtrieren entfernt.

Grofse Mengen Knochenleim stellen diejenigen Fabriken her, welche Knochen mit Benzin entfetten (S. 316), ohne voraufgehende Auflösung

der Mineralsubstanz. Da in diesem Falle der Knorpel sehr langsam von heifsem Wasser gelöst wird, auch aus Knochenmehl, vermutlich infolge chemischer Bindung durch die Knochenasche, so wird der Knochenleim nach diesem Verfahren leicht geringwertiger als Lederleim, denn Klebkraft und Gelatinierfähigkeit werden durch Kochen mit Wasser rasch vermindert. Alte in Fäulnis übergegangene Knochen geben immer minderwertigen und dunkelgefärbten Leim, reich an gelösten fremden Stoffen, während aus frischen Knochen ein dem Lederleim fast ebenbürtiges Erzeugnis hergestellt werden kann.

Nach der Benzinentfettung und Trockendämpfen reinigt man die Knochen durch Trommeln von anhängendem Schmutz und Fleischresten und behandelt sie, grob gebrochen, in 4 eisernen Druckcylindern mehrere Male abwechselnd mit Dampf von 2 Atm. und mit siedendem Wasser; voraufgehendes Dämpfen befördert die Lösung des Knorpels wesentlich. Die bis auf 1% N entleimten Knochen gehen zur Herstellung von Kunstdünger; der Rest der Stickstoffsubstanz giebt keinen brauchbaren Leim mehr. Die Laugen werden in den 4 Kesseln an Leim angereichert und darauf bei 60° bis zu einem Gehalt von 7—30% abgedampft. Zum Eindampfen dienen z. B. offene Tröge, in denen Dampfspiralen, halb aus der Flüssigkeit herausragend, kreisen, oder Vakuumapparate. Man entfärbt etwas durch Einleiten von Schwefliger Säure — vollständiges Entfärben gelingt nicht —, läfst klären und zu Gelatine erstarren, und behandelt weiter wie beim Lederleim beschrieben.

Farblose Gelatine, welche nicht zum Kleben dient, stellt man (aufser aus Hausenblase, s. u.) aus Schafsblöfsen her; der erste Auszug giebt wasserhelle Tafeln, wenn diese dünn genug sind. Man verwendet Gelatine, farblose oder künstlich rot, grün, blau gefärbte, in den Haushaltungen zu Gelées, Puddings, Saucen; ferner in der Photographie als Bromsilbergelatine, mit welcher man die Glasplatte für das Negativ in dünner Schicht überzieht, wie früher mit Kollodium; für Lichtdrucke: mit Kaliumbichromat versetzte Gelatine wird belichtet in Wasser unlöslich, so dafs durch Belichtung und nachheriges Waschen erhabene Bilder für Drucke hergestellt werden können; ferner zum Klären von gerbsäurehaltigen Flüssigkeiten, Wein, Bier, Kaffee, Likören etc.

Fischleim. Die innere Haut der Schwimmblase der Fische besteht aus reinem leimgebendem Gewebe. Man verwendet namentlich die Blase vom gemeinen Stör und vom Hausen (Kaspisches und Schwarzes Meer), von deren Schwimmblase man die innere Haut abtrennt und getrocknet als „Hausenblase“ in den Handel bringt. Hausenblase ist noch kein Leim, sondern nur Leimgut, es wird kein Leim zum Kleben daraus hergestellt, weil ihr Preis zu hoch und die Klebkraft gering ist. Man verwendet sie, wegen ihrer Farblosigkeit, Geruch- und Geschmacklosigkeit und fast vollkommenen Löslichkeit in heifsem Wasser zu Speisezwecken wie die Gelatine, ebenso zum Klären von Wein etc., wozu sie, obgleich noch nicht Leim, vortrefflich geeignet ist. — Zu gleichem Zweck

wird auch ein pflanzlicher leimgebender Stoff Agar-Agar, bengalische Hausenblase, eine getrocknete bezw. präparierte Seealge, verwendet. Hausenblasen und Agar-Agar haben durch die wachsende Gelatine-Industrie sehr an Bedeutung verloren.

Fertiger Fischleim wird hergestellt durch Lösen von Fischschuppen, -Eingeweiden, -Häuten und sonstigen Fischabfällen in Wasser; er besitzt den widrigen Fischgeruch.

Flüssiger Leim. Durch Vermischen mit Essigsäure, Salpetersäure, auch Salzsäure etc. verliert die Leimlösung die Fähigkeit zu gelatinieren, aber nicht die Klebkraft. Man stellt durch diese Zusätze den bequem zu handhabenden flüssigen Leim her.

Die Anwendung des Leims ist eine sehr mannigfache. Aufser als Tischlerleim und als Gelatine dient er noch zum Leimen feiner (Zeichen-) Papiere (gewöhnliches Papier wird vegetabilisch geleimt, S. 132); zum Appretieren mancher Gewebe, namentlich Seidengewebe; in der Hutmacherei zum Zusammenkleben der Haare zu Filz; zur Herstellung der „Schwärzewalzen“, welche in den Druckerpressen die Druckerschwärze auf die Druckwalze verteilen; dazu wird Leim mit Glycerin zusammengeschmolzen, woraus eine sehr elastische, aber haltbare und nicht klebrige Masse entsteht. Die „Leimfarben“ sind mit Leimwasser angeriebene Farbstoffe; Stuckateur und Modelleur setzen ihrer Formmasse Leimwasser hinzu. Die „englischen Pflaster“ bestehen aus Gewebe, mit einer Lösung von Hausenblase in Spiritus bestrichen. Ein guter Glas- und Porzellankitt enthält neben Mastix und anderen Harzen Leim in verdünntem Spiritus gelöst. Leimtafeln, in Thonerdelösung gelegt, nehmen Thonerde auf und erhärten; der gehärtete Leim dient zur Nachahmung von Elfenbein und Schildpatt.

Für die Prüfung des Leims als Klebstoff fehlt es noch an guten Methoden; die Ausfällung des Glutins mittels Gerbsäure hat keinen praktischen Wert, weil der Glutingehalt nicht dem Klebvermögen entspricht; direkte Versuche, Holz zu leimen, und auf Festigkeit zu prüfen, sind schwer einheitlich anzustellen.

Kleber- oder Eiweifsleim ist Kleber von Weizen etc., bei der Stärkefabrikation abfallend (S. 402). Man überläfst ihn einer beginnenden Fäulnis und bringt ihn getrocknet in den Handel. Er besitzt, in Wasser aufgequollen, zwar keine sehr grofse Klebkraft, aber erhebliche Wasserbeständigkeit, weshalb man ihn als Schuhmacherleim, z. B. zum Steifen der Hacken der Schuhe, verwendet. — Caseïnleim wird dargestellt durch Lösen von fettfreiem frischem Caseïn in konz. Boraxlösung, oder durch Anmachen von Caseïn mit Kalkbrei. Derselbe klebt sehr stark und wird vom Bautischler und Buchbinder viel verwendet; Caseïnkalk ist frisch ein guter Kitt für Stein, Glas und Porzellan.

Metallurgie.

Bearbeitet von Dr. Friedr. Kollbeck in Freiberg (Sachsen).

Die Metallurgie oder Hüttenkunde lehrt die Gewinnung von Metallen und Verbindungen derselben aus den dem Mineralreiche angehörenden Rohstoffen, den Erzen, mit Hilfe von chemischen Operationen, Hüttenprozessen. Die Stätten der Metallgewinnung heifsen Hüttenwerke, welche man nach den auf ihnen dargestellten Metallen als Eisen-, Blei-, Silberhütten u. s. w. bezeichnet. Einzelne Hüttenprozesse sind uralt und dem Menschen durch Zufall offenbar geworden; erst mit der fortschreitenden Entwickelung der Chemie und Naturwissenschaften überhaupt konnte der menschliche Geist zielbewufst nach neuen vervollkommneten Metallgewinnungsprozessen suchen.

Als einige der wichtigsten neueren Lehr- und Handbücher der Metallurgie mögen folgende genannt werden:

B. Kerl: Grundrifs der allgemeinen Hüttenkunde. 1879.
B. Kerl: Grundrifs der Metallhüttenkunde. 1881.
J. Percy: die Metallurgie übertragen von Knapp, Wedding und Rammelsberg.
C. Stölzel: die Metallurgie. 1863—1886.
A. Ledebur: Handbuch der Eisenhüttenkunde. 1884.
C. A. M. Balling: die Metallhüttenkunde. 1885.
C. Schnabel: Lehrbuch der allgemeinen Hüttenkunde. 1890.
W. Borchers: Elektrometallurgie. 1891.

Das Ausgangsmaterial der Metallgewinnungsprozesse bilden die Erze. Erze sind diejenigen in der Natur vorkommenden durch Bergbau gewonnenen Erzeugnisse des Mineralreiches, aus welchen Metalle in gewinnbringender Weise dargestellt werden können.

Die Metalle treten in den Erzen auf:

1. gediegen und dann oft mit einander legiert; besonders Edelmetalle, Au, Ag, Pt, auch Cu;
2. oxydiert und verbunden mit Sauerstoffsäuren: Magneteisen und Roteisenstein (Fe_3O_4 bezw. Fe_2O_3), Zinnerz (SnO_2), Brauneisenstein ($H_6Fe_2O_9$), Zinkspat ($ZnCO_3$);

3. geschwefelt, bez. mit Arsen, Antimon, Tellur verbunden: Kupferkies ($CuFeS_2$), Bleiglanz (PbS), Zinkblende (ZnS), Rotnickelkies ($NiAs$), Rotgiltigerz ($3Ag_2S, Sb_2S_3$ oder $3Ag_2S, As_2S_3$);
4. verbunden mit Halogenen: Chlorsilber ($AgCl$), Kryolith ($Na_6Al_2Fl_{12}$).

Man bezeichnet die Erze entweder nach den daraus zu gewinnenden Metallen und der Quantität derselben: armes und reiches Bleierz, Silbererz, Eisenerz; oder nach Beimengungen: quarziges, kiesiges, spätiges Erz; oder nach der Gröfse: Stufferz oder Schlich (stück- bez. pulverförmiges Erz). In der Regel sind die Erze, wie sie vom Bergmann gewonnen werden, umgeben und gemengt mit einer begleitenden Gebirgsart (taubem, unhaltigem Gestein), welche besonders aus Silikaten und den Sulfaten und Karbonaten der alkalischen Erden besteht. Von diesem taubem Gestein müssen die Erze durch mechanische Prozesse thunlichst befreit werden, ehe sie zur Verhüttung gelangen: die Erze werden „aufbereitet“, wodurch eine Konzentration des Metallgehaltes eintritt. Die Sonderung des „Haltigen“ vom „Unhaltigen“ erfolgt bei gröfseren und verhältnismäfsig bereits reineren Stücken durch Handscheidung; sind die Erzteile in zu geringer Gröfse und in zerstreuten Körnern in der Gebirgsmasse eingesprengt, so nimmt man nach vorangegangener Zerkleinerung in Poch- und Walzwerken und Erzmühlen das Siebsetzen oder bei feinstem Korne ein Schlämmen und Verwaschen vor.

Die bei der Aufbereitung erhaltenen qualitativ und quantitativ verschiedenen Erzsorten werden nur selten für sich allein zu Gute gemacht; man mischt (gattiert) sie vielmehr mit einander und beschickt sie aufserdem noch mit etwa erforderlichen Zuschlägen. Mit diesen Arbeiten bezweckt man einen möglichst vortheilhaften und gleichmäfsigen Verlauf der Hüttenprozesse, zumal ein günstiges Metallausbringen. Die Mischung wird oft derart ausgeführt, dafs man die verschiedenen Erze und Zuschläge auf dem Beschickungs-, Gicht- oder Möllerboden in dünnen Schichten gleichmäfsig über einander ausbreitet und die damit gewonnenen Beschickungen (Möller), ehe man sie den Hüttenprozessen unterwirft, senkrecht absticht. Die in einer gewissen Zeit zur Verarbeitung gelangende Menge der Beschickung wird als das Vorlaufen, das auf einmal in einen Ofen etc. eingesetzte Quantum als Gicht (bei Hochöfen) oder Charge bezeichnet.

So vorbereitet werden die Erze den eigentlichen Hüttenprozessen unterworfen. Man versteht darunter die auf chemische Reaktionen gegründeten Arbeiten, vermittelst welcher man aus den Erzen die Metalle ausscheidet. Man pflegt die Hüttenprozesse in pyro-, hydro- und elektrometallurgische einzuteilen, je nachdem sie auf trocknem Wege bei höheren Temperaturen oder unter Anwendung von flüssigen Reagentien oder endlich unter Mitwirkung des elektrischen Stromes vor

sich gehen. Die trocknen Prozesse sind die ältesten und der Zahl nach den andern weit überlegen. Jüngeren Datums sind die nassen Prozesse, welche vor den trocknen mancherlei Vorzüge besitzen können: so insbesondere schnelleres und vollkommeneres Ausbringen, grössere Billigkeit bei einfacheren Apparaten; freilich sind sie nicht so allgemein anwendbar als die trocknen Prozesse, da sie in der Regel reine Erze erfordern. Die elektrolytischen Prozesse haben in neuester Zeit zumal für die Reindarstellung von Metallen Bedeutung und gröfsere Verbreitung erlangt und werden jedenfalls in Zukunft manche der jetzt gebräuchlichen Metallgewinnungsverfahren verdrängen.

Hüttenprozesse auf trocknem Wege.

I. Rösten. Man versteht darunter das Erhitzen von Erzen oder Hüttenprodukten bis zu einer Temperatur, welche in der Regel unter dem Schmelzpunkte der betreffenden Substanz liegt und will damit, zum Teil unter Mitwirkung der Luft, von Chlorgas, Wasserdampf, Kohle und anderen Agentien, gewisse chemische Veränderungen der zu röstenden Substanzen bewirken, wie sie zur weiteren Verarbeitung erforderlich sind. Nur selten werden durch Röstprozesse Metalle gewonnen. Die verschiedenen Arten des Röstens sind

a) das Calcinieren oder Brennen: ein blofses Erhitzen behufs Auflockerung und Austreibung flüchtiger Bestandteile, wie Wasser, Kohlensäure, bituminöser Substanzen.

b) Das eigentliche Rösten.

1. Oxydierendes Rösten: Erhitzen in einer oxydierenden Atmosphäre (Luft); Oxydation von Fe_3O_4 zu Fe_2O_3, Umwandlung von Schwefel- und Arsenmetallen unter partieller Verflüchtigung von SO_2 und As_2O_3 in ein Gemenge von Oxyd mit Sulfat bez. Arseniat.

2. Reduzierendes Rösten mit Hilfe von Kohle; die durch ein oxydierendes Rösten von Schwefel- bez. Arsenmetallen erhaltenen Sulfate und Arseniate werden unter Verflüchtigung von SO_2 und As_2O_3 wieder partiell zu Schwefel- bez. Arsenmetall reduziert; auf diese Weise erhält man durch ein abwechselndes oxydierendes und reduzierendes Rösten aus Schwefel- und Arsenmetallen schliefslich Oxyde.

3. Chlorierendes Rösten unter Anwendung von Kochsalz zur Erzeugung von Chlormetallen (insbesondere Chlorsilber und Chlorkupfer). Die bei der Röstung gebildeten Sulfate, nach Befinden auch absichtlich zugesetzter Eisenvitriol, werden durch höhere Temperatur zerlegt: Das ausgetriebene Schwefelsäureanhydrid entwickelt aus dem Kochsalze Chlor, bez. Salzsäure bei Zutritt von Feuchtigkeit, welche nun die Bildung von Chlormetallen bewirken.

II. Schmelzprozesse sind diejenigen Operationen, bei welchen Erze und Hüttenprodukte unter Mitwirkung verschiedenster Zuschläge in geschmolzenen Zustand übergeführt werden, wobei Zersetzungen und Neubildungen von Statten gehen und die Schmelzprodukte sich nach ihrem spec. Gewichte sondern. Vielfach dienen Schmelzprozesse zur unmittelbaren Darstellung von Metallen.

a) Reduzierendes Schmelzen. Dasselbe wird am häufigsten angewendet; man beabsichtigt dabei durch Reduktionsmittel (Kohle, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe u. s. w.) aus Metalloxyden Metalle darzustellen. Reduktion von oxydischen Eisenerzen, Zinnstein, Bleioxyd zu Metall.

b) Oxydierendes Schmelzen. Man trennt durch ein solches Stoffe, welche zum Sauerstoff verschieden starke Affinität besitzen. Abtreiben des Werkbleies, Bessemern des Roheisens. Als Oxydationsmittel dient vornehmlich atmosphärische Luft.

c) Praezipitierendes oder niederschlagendes Schmelzen. Aus einer geschmolzenen Metallverbindung wird, in den meisten Fällen durch Eisen oder eisenhaltige Surogate, ein Metall ausgeschieden. Zersetzung von Schwefelblei durch Eisen: $Fe + PbS = FeS + Pb$.

d) Solvierendes, auflösendes Schmelzen (meist kombiniert mit einem der eben genannten Prozesse). Bei einem solchen sollen gewisse Bestandteile einer Beschickung, besonders die erdigen Gangarten entfernt, verschlackt werden. Als Solvierungsmittel gelangen zur Anwendung Quarz, natürliche und künstliche Silikate (Schlacken) für Basen; Kalkstein, Flufsspat für Kieselsäure und saure Silikate.

Zu den Schmelzprozessen gehört weiterhin noch das Saigern, d. i. ein durch allmähliches Erhitzen bewirktes Ausschmelzen leichtflüssiger Metalle oder Metallverbindungen aus der begleitenden Gangart oder aus Metalllegierungen. Gewinnung von Wismut und Schwefelantimon, Saigern kupferhaltigen Werkbleies.

III. Destillation und Sublimation. Beide bezwecken eine Trennung flüchtiger von weniger flüchtigen Substanzen ohne oder mit Anwendung von Zuschlägen; bei der Destillation erfolgen die verflüchtigten Produkte in flüssiger, bei der Sublimation in fester Form. Gewinnung von Quecksilber und Arsen.

Hüttenprozesse auf nassem Wege.

1. Auflösung und Fällung. Durch ein geeignetes wässeriges Lösungsmittel bringt man das aus einem Erze oder Hüttenprodukt zu gewinnende und oft durch trockne Prozesse erst in löslichen Zustand übergeführte Metall in Lösung und fällt es durch passende Fällungsmittel aus.

II. Amalgamation. Gediegen Gold und Silber lösen sich im Quecksilber auf; aus dem entstandenen Amalgame werden diese Metalle dann durch Verflüchtigung des Quecksilbers gewonnen.

Hüttenapparate für trockne Prozesse.

Die für trockne Prozesse erforderlichen Apparate sind die Öfen: wärmeerzeugende Einrichtungen, deren Wärme durch Abgabe an die in ihnen befindlichen Erze und Hüttenprodukte nutzbar gemacht wird. Der der Hitze direkt ausgesetzte Teil eines Ofens (Kernmauerwerk) mufs im Gegensatze zu dem jenen umgebenden Teil (Mantel oder Rauhgemäuer) aus feuerfestem Material hergestellt werden, welches geeignet ist, der hohen Temperatur, dem Rissigwerden, sowie den sich abspielenden chemischen Vorgängen auf längere Dauer Widerstand zu leisten. Die für trockne Prozesse erforderliche Wärme wird entweder, wie beim Rösten schwefelreicher Erze, durch die einmal eingeleitete Reaktion oder durch die Verbrennung der verschiedenen Brennmaterialien (Holz, Kohlen, Koks, brennbare Gase) erzeugt.

Nach Konstruktionseigentümlichkeiten und der Art der Erhitzung der in den Öfen zu verarbeitenden Materialien kann man jene einteilen in Herd-, Schacht-, Flamm- und Gefäfsöfen.

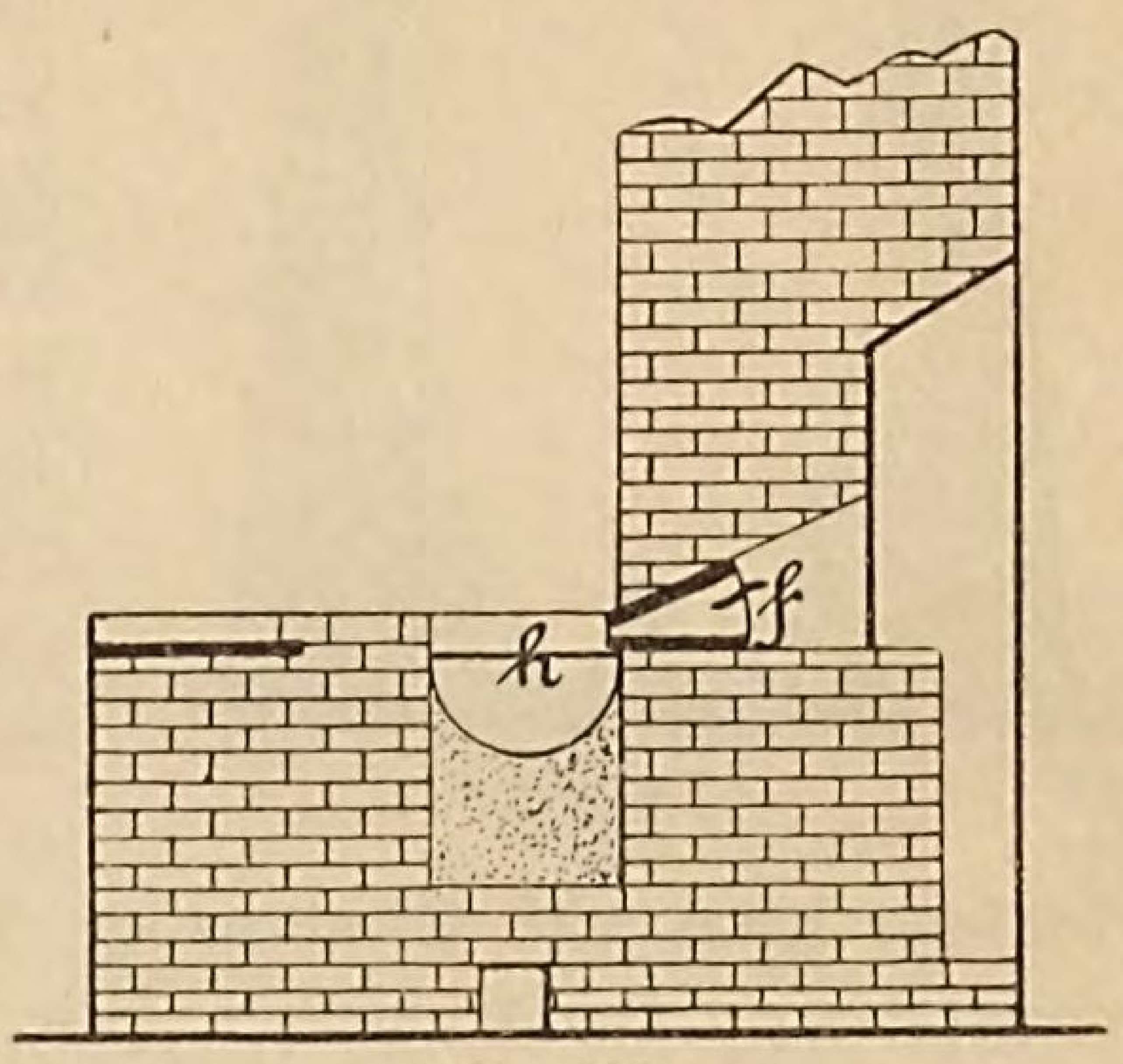
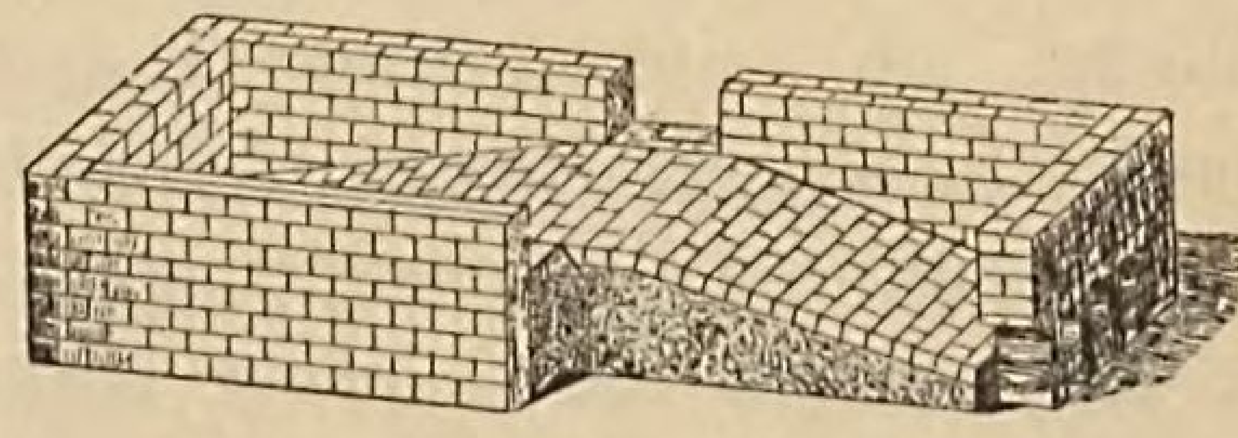


Fig. 177.


Fig. 178.

Herdöfen sind im allgemeinen grubenartige Feuerstätten mit kurzer vertikaler Hauptachse (Unterschied von Schachtöfen), bei welchen sich das Brennmaterial in direkter Berührung mit den zu erhitzenden Körpern befindet. Das Brennmaterial wird oft mit Hilfe von Gebläseluft verbrannt: Herde mit Gebläse Fig. 177, h = Herd, f = Form (d. i. Gebläse). Zu den Herden ohne Gebläse gehören die namentlich Röstzwecken dienenden Rösthaufen und Röststadeln; die ersteren sind völlig offne, die anderen von niedrigen Umfassungsmauern umgebene Röststätten (Fig. 178), in welchen man das zu röstende Erz über einer Lage von Brennmaterial schichtenweise aufstürzt.

Die Herde gestatten eine sehr unvollkommene Ausnutzung des Brennmateriales, sind aber einfach und billig in der Anlage, jederzeit

leicht zu unterbrechen und daher für die Verarbeitung kleiner Mengen wohl zu gebrauchen.

Schachtöfen (Hoch- oder Hohöfen). Der Hauptteil derselben ist der aus Mauerung hergestellte Schacht, 2—30 m hoch, welcher verschiedenen Horizontal- und Vertikalquerschnitt aufweist (cylindrisch, konisch, kreisrund, parallelepipedisch) und oft von einem Eisenmantel umgeben ist. (In den Vereinigten Staaten stehen neuerdings Hochöfen im Betriebe, deren Schacht aus Metallwänden besteht, zwischen welchen Wasser zirkuliert: Water-Jacket-Öfen.) Die in den Schacht oben eingeschütteten Massen (mit oder ohne Brennmaterial) sinken allmählich nieder, während die im untern Teile des Ofens gebildeten Verbrennungsgase aufsteigen und ihre Wärme an die entgegenrückenden Materialien abgeben. (Gegenstromprinzip.) Schachtöfen gestatten bei oft jahrelang andauerndem, kontinuierlichem Betriebe eine sehr günstige Brennmaterialausnutzung, sowie die Erzeugung sehr hoher Temperaturen und kräftig reduzierender Wirkungen, sind jedoch teuer in der Anlage und Unterhaltung. Je nachdem nun die Öfen durch natürlichen Zug oder durch Gebläseluft betrieben werden, unterscheidet man Zugschachtöfen und Gebläseschachtöfen. Die ersteren verwendet man hauptsächlich für Röst- und blofse Brennprozesse: Galmeibrennofen Fig. 179 (g = Gichtplateau, a = Kernschacht, b = Rauhgemäuer, c = Abrutschkegel, d = Ausziehöffnungen [4], e = Arbeitsgewölbe); ferner Eisenerzröstöfen; Kilns und Kiesbrenner (Fig. 13) für die Röstung stuffförmiger Schwefelerze; Gerstenhöfer's (Fig. 193), Stetefeldt's und Hasenclever's Ofen für die Röstung gepulverter Erze. Sie zeigen die verschiedenste Konstruktion: ihre obere Öffnung heifst die Aufgebe- oder Chargieröffnung, am unteren Ende befinden sich eine oder mehrere Öffnungen zum Entfernen der Massen (Ausziehöffnungen). Für reduzierend-solvierende und präzipitierende Schmelzungen dienen die Gebläseschachtöfen, die eigentlichen Hochöfen. Bei ihnen nennt man die Aufgebeöffnung Gicht, die Öffnungen für die Entfernung der Schmelzprodukte Stich (Auge); in geringer Höhe über den Stichöffnungen wird bei den Hochöfen durch die Formöffnungen Verbrennungsluft eingeführt. Der Verbrennungs- und Schmelzraum des Hochofens wird als Gestell, der unterhalb der Formen befindliche Sammelraum für die Schmelzprodukte als Herd bezeichnet. Nach ihrer „Zustellung“ teilt man die Hochöfen ein in:

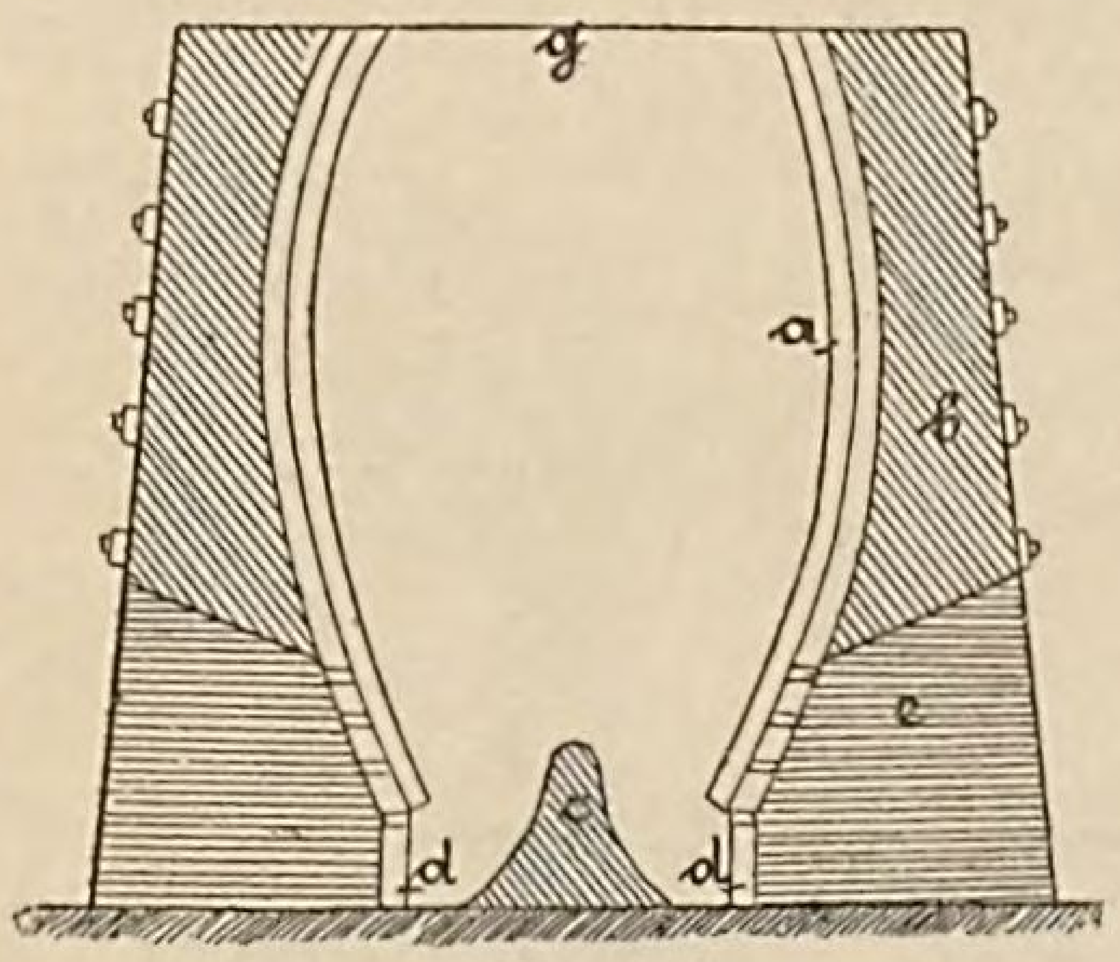
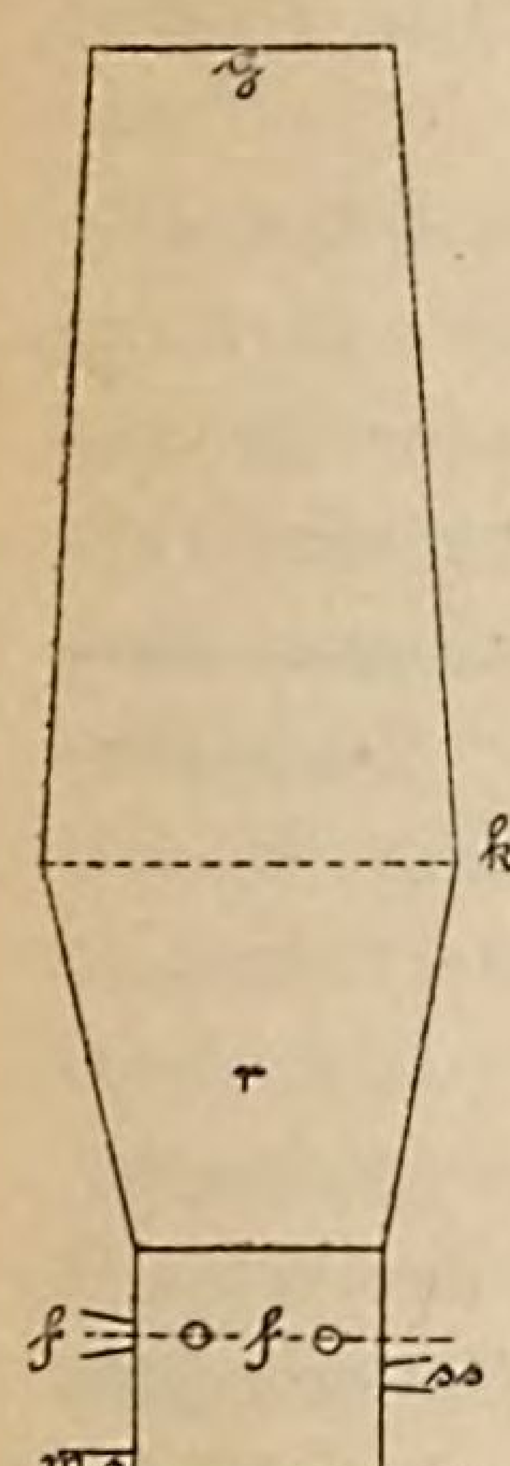


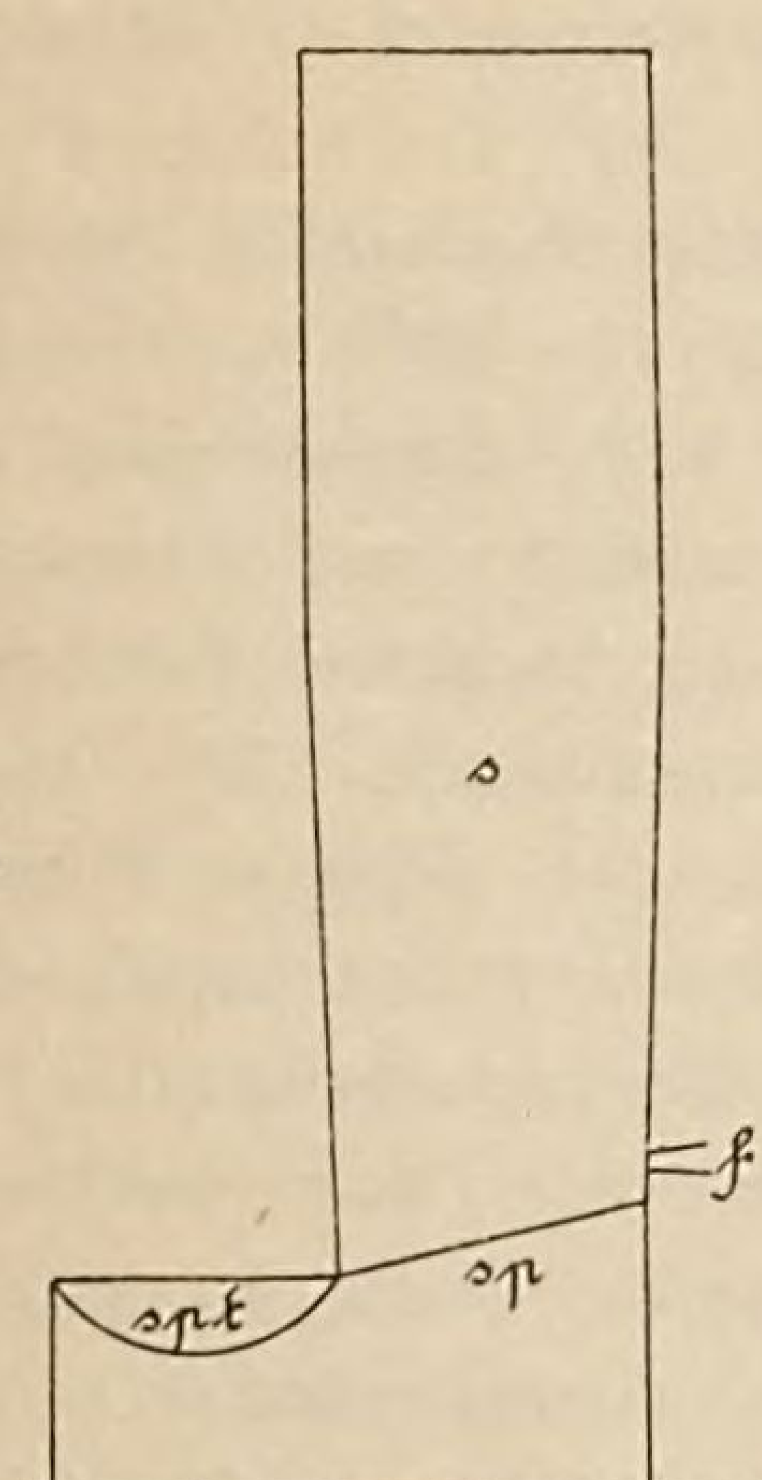
Fig. 179.

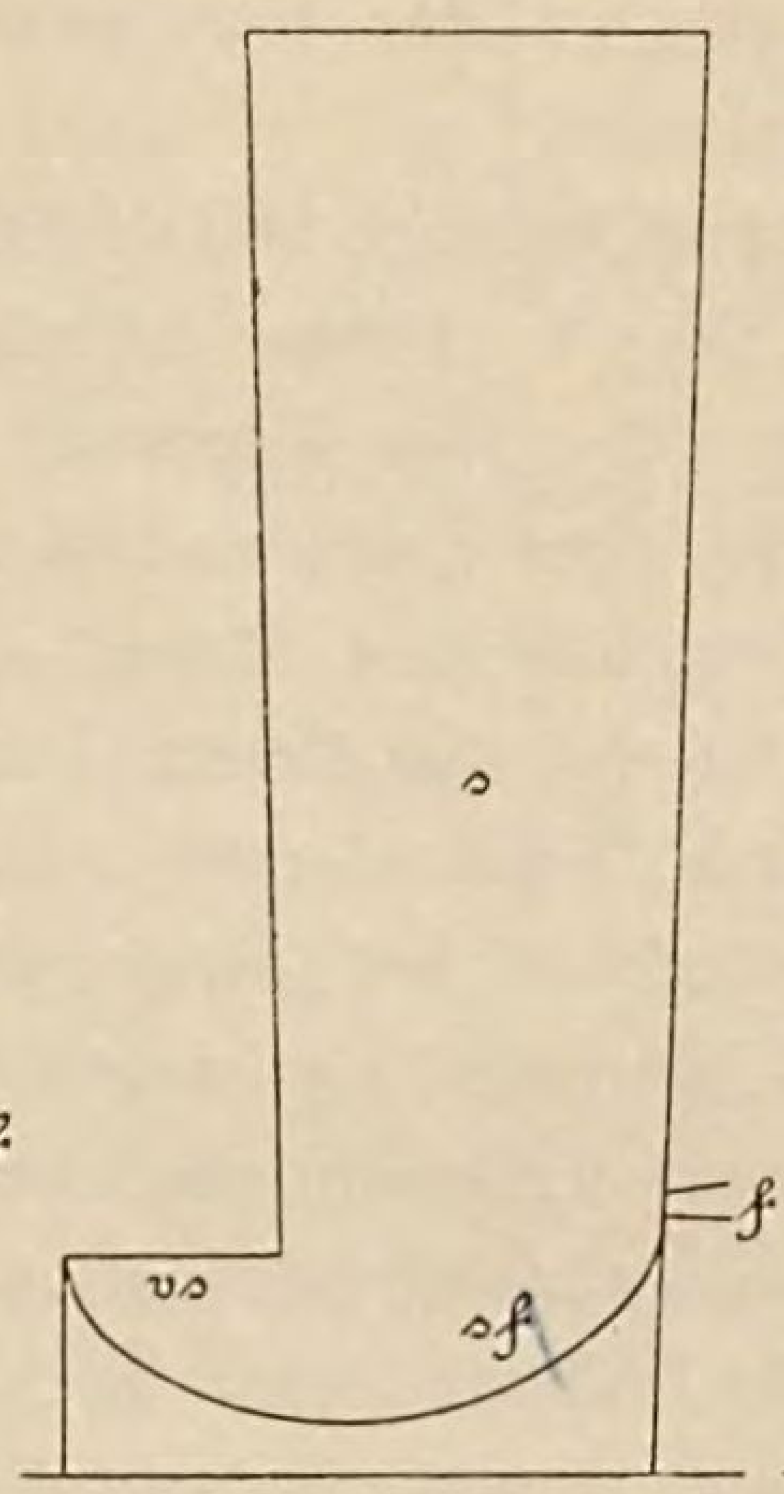
Tiegel-, Spur- und Sumpföfen.

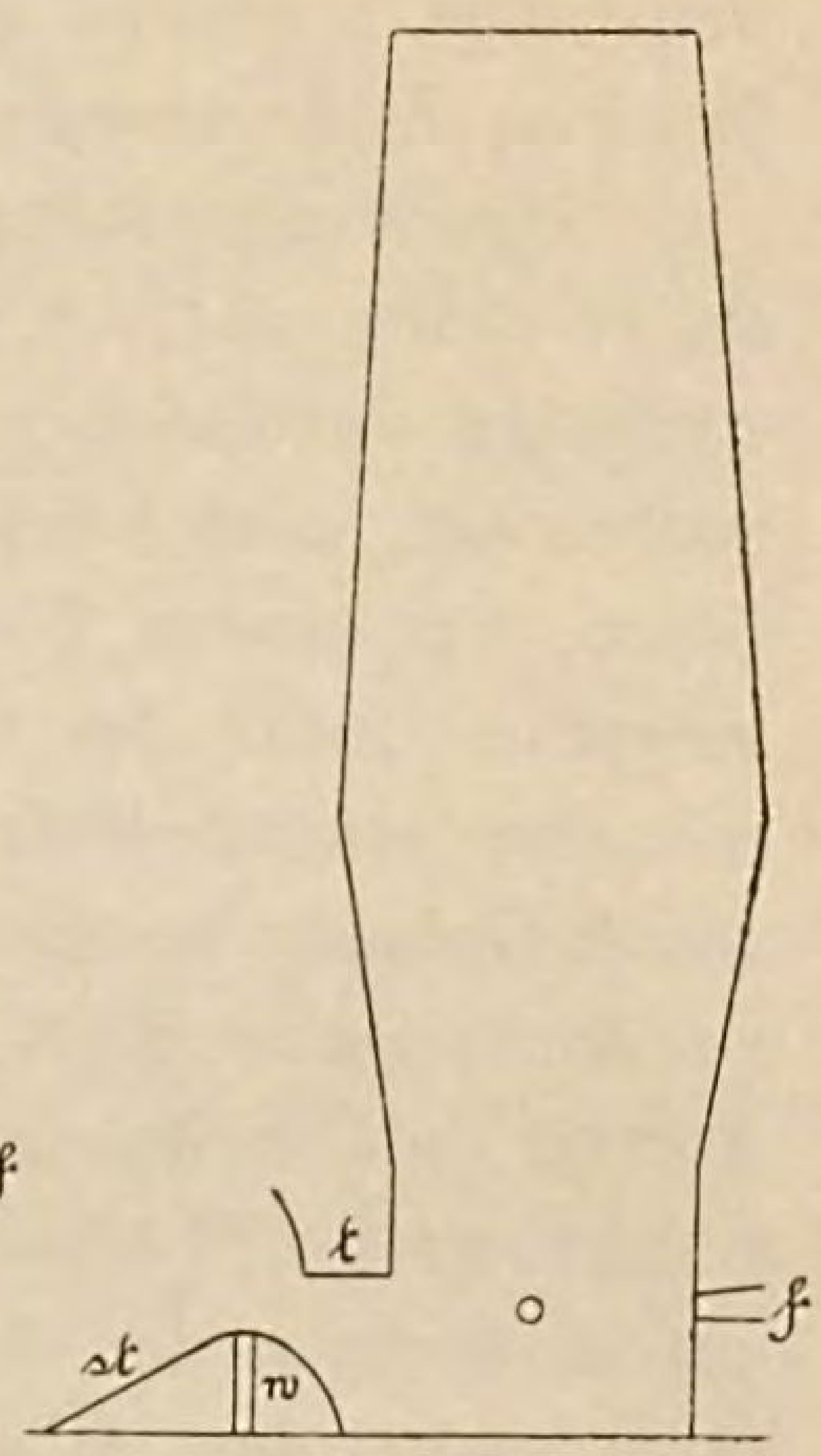
Bei einem Tiegelofen (Fig. 180, g = Gicht, k = Kohlensack, r = Rast, f = Windformen, ss = Schlackenstich, ms = Metallstich) sammeln sich die vor den Formen geschmolzenen Massen ganz im Innern des Schachtes, im Herde, an und werden durch einen Stichkanal am tiefsten Punkte des Schachtes abgelassen (Stichtiegelofen); häufig befinden sich bei Tiegelöfen, etwas unter der Formebene gelegen, eine oder mehrere Öffnungen für die beständig aus dem Ofen fliefsende Schlacke, während das geschmolzene Metall durch einen besonderen Stich abgestochen wird.

Aus den Spuröfen (Fig. 181, s = Schacht, f = Form, sp = Spur, spt = Spurtiegel) fliefsen die Massen über die geneigte Sohle des Ofens, die Spur, durch eine oder zwei Öffnungen ab in einen oder zwei (Brillen-


Fig. 180.


Fig. 181.


Fig. 182.


Fig. 183.

ofen) davor befindliche Tiegel, in denen die Sonderung der Schmelzprodukte nach dem spez. Gewichte, der schnellen Abkühlung wegen allerdings nur unvollständig, erfolgt.

Bei den Sumpföfen (Fig. 182, s = Schacht, f = Form, s = Sumpf, vs = Vorsumpf) sammeln sich die geschmolzenen Massen innerhalb und aufserhalb des Ofens, im eigentlichen Herde und dem mit diesem kommunizierenden Vorherde an. Aus letzterem werden die flüssigen, metallhaltigen Schmelzprodukte in einen Stechherd abgestochen, während die Schlacke beständig über den Vorherd auf der Schlackentrifft abfliefst. Fig. 183 stellt einen Eisenhochofen dar; t ist der sogenannte Tümpelstein, w der Wallstein, st die Schlackentrifft, f die Form.

Tiegelöfen nutzen die in ihnen erzeugte Wärme sehr gut aus und

gestatten eine vollständige Sonderung der geschmolzenen Massen; ihr Inneres ist aber schwer zugänglich. Spuröfen empfehlen sich beim Erschmelzen von solchen Metallen und Produkten, welche vor Oxydation durch Gebläseluft geschützt werden sollen, und Sumpföfen endlich bei zähflüssigen Schlacken, welche hier leicht entfernt werden können. Die Wärmeausnutzung ist beim Sumpfofen am kleinsten.

Was die Form des Hochofeninnern anlangt, so gilt als Regel, dafs der Ofen in der Formebene den kleinsten Durchmesser aufweist, wodurch die erforderliche Gleichmäfsigkeit der Verbrennung des festen Brennmateriales zu Kohlenoxyd befördert wird. Von der Formebene an erweitert sich der Ofen allmählich bis zur Gicht oder nur bis zu einem gewissen Teile der Ofenhöhe; im letzteren Falle behält der Schacht sodann bis zur Gicht dieselbe Weite, oder er erfährt eine gewisse Verengerung. Die Ebene, in welcher der Ofen seinen gröfsten Durchmesser besitzt, heifst der Kohlensack, der sich erweiternde Teil über dem Gestell bis zum Kohlensack Rast.

Die Windzuführung erfolgt bei Gebläseschachtöfen durch Öffnungen im Gestelle, die Formen, deren Anzahl (1—10), Verteilung und Konstruktion verschieden ist. Die Formen, aus Schmiedeeisen oder Bronze hergestellt, sind häufig (bei Eisenhochöfen stets) mit Wasserkühlung versehen, um einem Wegschmelzen dieser den höchsten Temperaturen ausgesetzten Teile des Ofens thunlichst vorzubeugen. Die für Hochofenprozesse erforderlichen Windmengen von der nötigen Pressung werden durch Gebläse wechselndster Art geliefert (sehr gebräuchlich sind Cylindergebläse). Dabei ist Winderhitzung (wegen Brennstoffersparnis) von grofsem Vorteil bei Reduktions- (Eisenhochofenbetrieb) und solchen Prozessen, welche grofse Wärmeentwickelung verlangen. Die Erhitzung des Windes geschieht entweder in Röhren- oder in Kammerapparaten. Bei ersteren führt man den Wind durch gufseiserne, schlangenförmig gewundene Röhren, welche innerhalb eines Heizraumes von aufsen erhitzt werden, und erzeugt Temperaturen von etwa 500°. Bei den wegen der schwierigen Reinigung von Flugstaub weniger bequemen Kammerapparaten, welche allerdings eine Winderhitzung bis auf 800° gestatten und um deswillen häufig vorgezogen werden, strömt der Wind durch 2 mit feuerfesten Ziegeln in gitterförmiger Anordnung ausgesetzte Kammern (System Cowper), welche wechselweise durch Verbrennung von Gicht- oder Generatorgasen erhitzt werden und ihre aufgespeicherte Wärme an den Wind abgeben; der Apparat von Whitwell (bequem zu reinigen) weist nur einen einzigen vom Winde zu passierenden Kanal auf, welcher durch zahlreiche Scheidewände in den Kammern eine grofse Heizfläche erhält. Die zumal bei Eisenhochöfen aus der Gicht entweichenden Gichtgase enthalten noch so beträchtliche Mengen brennbarer Gase, besonders Kohlenoxyd (hiervon

durchschnittlich 24 Volumprozente, dazu noch einige Prozente Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe — bei einem Hochofen von 300 cbm Rauminhalt mit Koksbetrieb entweichen täglich 60000 cbm CO), dafs man auf deren Verwertung bedacht sein mufs. Man entzieht sie deshalb den Öfen in unverbranntem Zustande mittels manchfacher Einrichtungen, Gichtgasfängen, reinigt sie von beigemengtem Flugstaub und verwendet sie dann zur Heizung von Dampfkesseln der beim Hochofenbetriebe erforderlichen Maschinen, sowie zur Erhitzung des Gebläsewindes. Die Gichtgase aus andern als Eisenhochöfen können wegen oft hohen Flugstaubgehaltes in der Regel zur Heizung nicht verwertet werden, nur der Flugstaub wird aus ihnen gewonnen.

Flammöfen. Dieselben besitzen eine horizontale oder nur schwach geneigte Hauptachse und sind weiterhin dadurch gekennzeichnet, dafs die zu erhitzenden Substanzen bei ihnen nur mit der Flamme bereits verbrannten Brennstoffes, nicht aber mit letzteren selbst in Berührung gebracht werden. Die Hauptteile eines Flammofens (Fig. 184) sind die Feuerung f (Feuerungsanlage mit Rost oder Generatorfeuerung), die Feuerbrücke fb, der eigentliche Schmelzherd h, der Fuchs fs, welcher den Herd mit der Esse e verbindet; der ganze Ofen ist von einem Gewölbe g überspannt. Der durch die Feuerbrücke vom Heizraume getrennte, zuweilen bewegliche Herd von runder, ovaler oder viereckiger Gestalt ruht häufig auf einer Eisenplatte (Fig. 185) und ist entweder horizontal oder schwach geneigt oder auch muldenförmig; er wird immer aus feuerfestem Material hergestellt. Auch das Gewölbe, in welchem sich häufig eine Aufgabeöffnung befindet, ist oft beweglich. Der Herdraum weist eine oder mehrere verschliefsbare Öffnungen auf, welche zur Ausführung der Arbeiten auf dem Herde und zum Ablassen flüssiger Massen aus demselben bestimmt sind. Fig. 185 und 186 zeigen einen Zugflammofen, welcher häufig beim Kupfererzschmelzen verwendet wird: f = Feuerung, s = Schüröffnung, fb = Feuerbrücke, h = Schmelzherd, a = Arbeitsöffnung, ag = Aufgebeöffnung, e = Esse; der Herd ruht auf gemauerten Pfeilern.

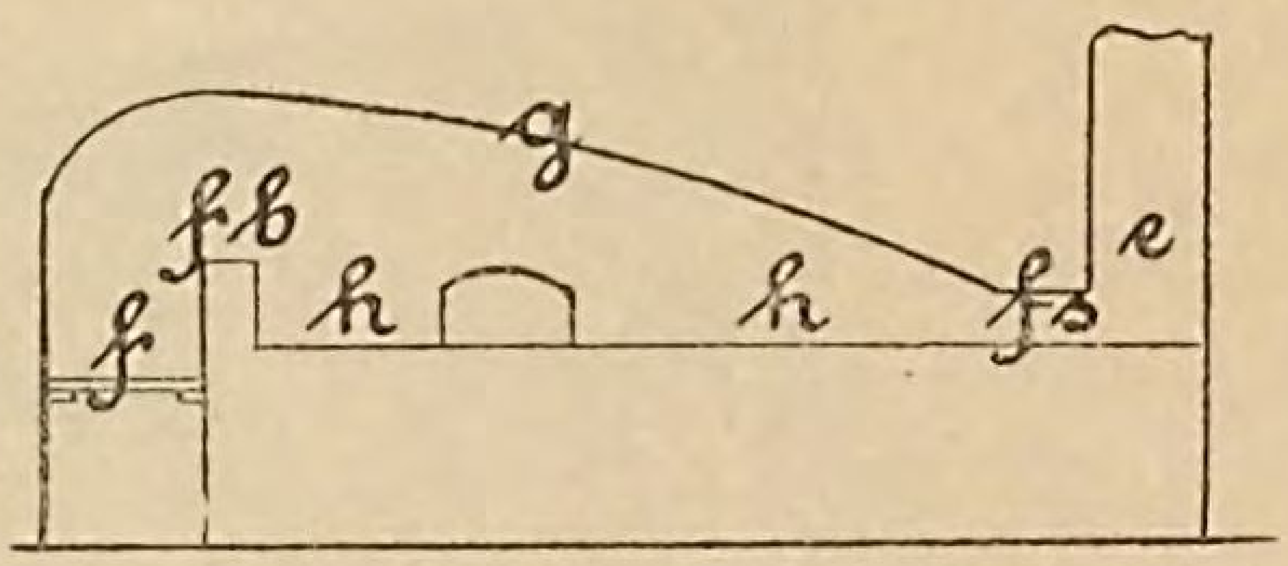


Fig. 184.

Die Flammöfen besitzen den Vorteil einer leichteren Betriebsüberwachung und erlauben die Verwendung von rohem (allerdings gut flammendem) Brennmaterial; die Ausnutzung der Wärme ist bei ihnen weniger günstig als in Schachtöfen. Die Flammöfen werden vorwiegend zu Röstarbeiten und oxydierenden Schmelzungen verwendet, und sind im letzteren Falle vielfach mit Vorrichtungen zur Zuführung von Gebläse-

luft über den Arbeitsraum versehen (Gebläseflammöfen im Gegensatze zu Zugflammöfen).

Fig. 185.
Verticaldurchschnitt.

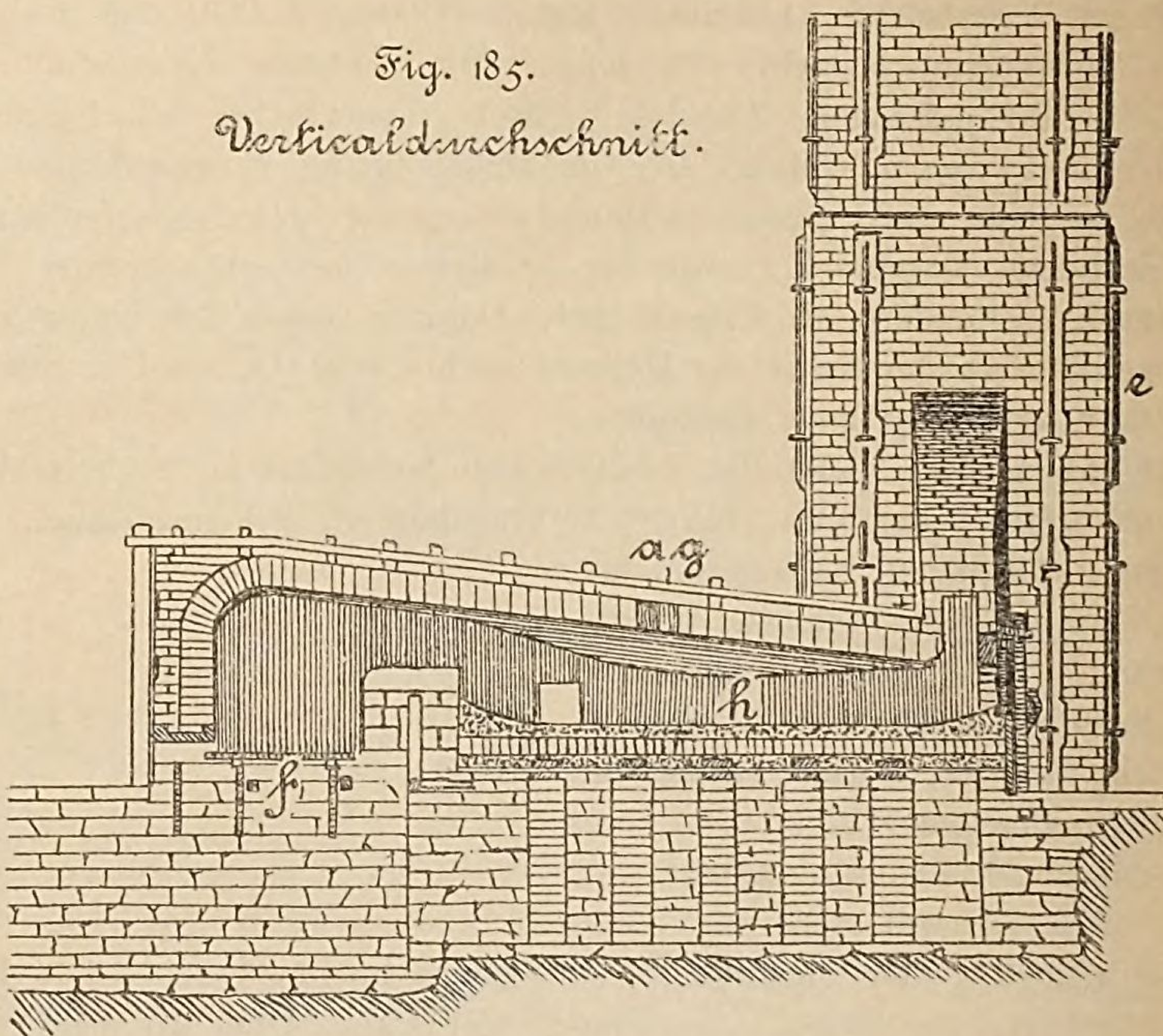
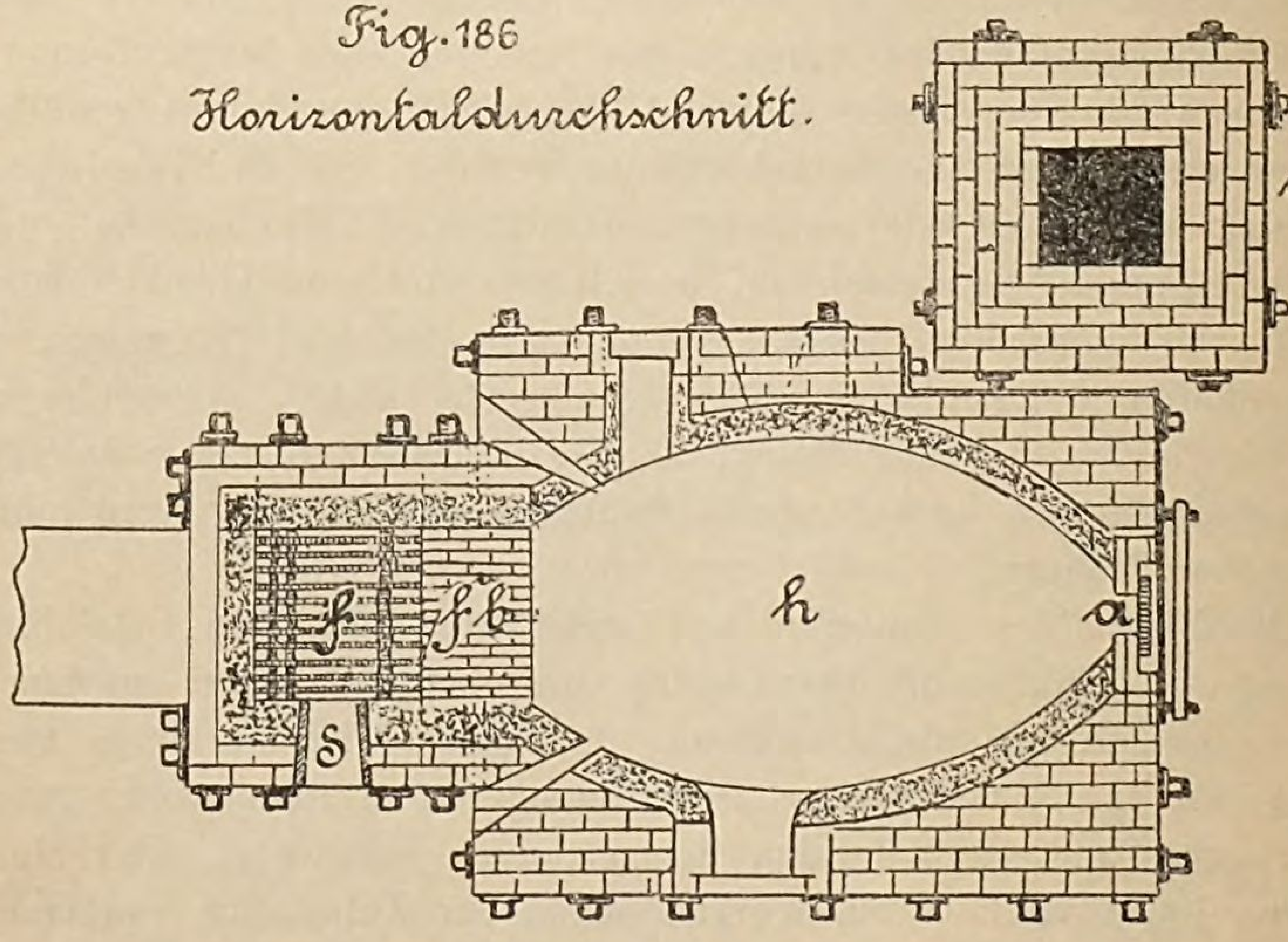


Fig. 186
Horizontaldurchschnitt.



Gefäfsöfen nennt man diejenigen Öfen (Schacht- oder Flammöfen), bei denen die zu erhitzenden Materialien in besonderen, feuerfesten (meist aus feuerfestem Thon, seltener aus Gufseisen hergestellten) Gefäfsen sich befinden und dadurch weder mit dem Brennmaterial, noch mit dessen Flamme in Berührung kommen, was eben verhindert werden soll. Sie nutzen das Brennmaterial schlecht aus, müssen aber oft angewendet werden bei Schmelz-, Destillations- und Sublimationsprozessen. Nach der Form der Gefäfse bezeichnet man derartige Öfen auch als Tiegel-, Muffel-, Röhren-, Retortenöfen u. s. w.

Hüttenprodukte.

Die Erzeugnisse der Hüttenprozesse sind die Hüttenprodukte. Dieselben lafsen sich naturgemäfs gliedern in zum Zwecke des Verkaufs dargestellte Endprodukte, in Zwischenprodukte und Abfälle. Die Endprodukte sind ganz besonders Metalle, welche nach dem Grade ihrer Reinheit als fein oder raffiniert (fein nur bei Edelmetallen: Feinsilber), gaar (Gaarkupfer) oder roh (Roheisen) bezeichnet werden; weiterhin Metalllegierungen (Antimonblei) und andere Metallverbindungen (Bleiglätte, Arsenikalien). Nur selten gelingt es, durch einen einzigen Hüttenprozefs ein Endprodukt darzustellen; man ist vielmehr in den meisten Fällen der Metallgewinnung gezwungen, auf sogenannte Zwischenprodukte hinzuarbeiten. Als wichtigste derselben sind zu nennen die Leche oder Steine und die Speisen. Die ersteren sind Schwefelverbindungen von Metallen auf niederer Schwefelungsstufe (FeS, Cu_2S), welche den natürlichen Schwefelverbindungen bezüglich ihrer Zusammensetzung oft nahe kommen. Sie entstehen bei einem Verschmelzen schwefelmetallhaltiger Substanzen: die Metalle, welche grofse Verwandtschaft zum Schwefel haben, sammeln sich in einem Steine an, Erden und Metalle mit schwächerer Verwandtschaft zum Schwefel gehen in die Schlacke. Kupfer hat die stärkste Verwandtschaft zum Schwefel; in absteigender Reihe folgen Eisen (Kobalt, Nickel), Zinn, Zink, Blei, Silber, Gold, Arsen und Antimon. Verbindungen von Arsen (Antimon) mit Kobalt und Nickel, dazu auch Eisen und Kupfer, Blei und Silber führen den Namen Speisen, welche beim Schmelzen kobalt-, nickel-, arsenhaltiger Erze und Produkte fallen.

Zu den Hüttenabfällen gehören vor allem die Schlacken, welche bei den meisten Schmelzprozessen im Verhältnis zu den anderen Produkten in der gröfsten Quantität aus den erdigen Beimengungen der Erze und den Schmelzzuschlägen erzeugt werden und vornehmlich bestehen aus zusammengesetzten Silikaten der Kalk- und Thonerde, der Magnesia, des Eisen- und Manganoxyduls sowie auch derjenigen Metalle, deren Gewinnung bei dem betreffenden Schmelzprozesse gerade bezweckt wird. Zu den Silikaten gesellen sich hin und wieder Phosphate, sowie Schwefel- und Fluormetalle. Selten nur machen Metalloxyde den Hauptbestandteil der Schlacken aus (Oxydschlacken). Hinsichtlich der

Zusammensetzung teilt der Hüttenmann, je nach dem Grade der Silicierungsstufe, die Schlacken ein in

Subsilikate:	$3\overset{II}{R}O \,.\, SiO_2$	oder	$\overset{III}{R}_2O_3 \,.\, SiO_2$
Singulosilikate:	$2\overset{II}{R}O \,.\, SiO_2$	„	$2\overset{III}{R}_2O_3 \,.\, 3SiO_2$
Sesquisilikate:	$4\overset{II}{R}O \,.\, 3SiO_2$	„	$4\overset{III}{R}_2O_3 \,.\, 9SiO_2$
Bisilikate:	$\overset{II}{R}O \,.\, SiO_2$	„	$\overset{III}{R}_2O_3 \,.\, 3SiO_2$
Trisilikate:	$2\overset{II}{R}O \,.\, 3SiO_2$	„	$2\overset{III}{R}_2O_3 \,.\, 9SiO_2$

Meist sind die erzeugten Schlacken Gemenge der verschiedenen Silikate, welche ihrerseits wieder in der Regel isomorphe Mischungen darstellen. Von hoher Wichtigkeit für die Durchführung der Schmelzprozesse ist die Kenntnis der Eigenschaften der Schlacken (Schmelztemperatur, Flüssigkeitsgrad). Durchschnittlich schmelzen die Schlacken, deren Schmelztemperatur gewöhnlich tiefer als ihre Entstehungstemperatur liegt, um so leichter, je mehr Basen an ihrer Zusammensetzung sich beteiligen; mit steigendem Kieselsäuregehalte wächst im allgemeinen die Schmelztemperatur.

Schwer schmelzbare, zähflüssige und langsam erstarrende Schlacken (meist höher siliciert) heifsen saiger; dünnflüssige, rasch erstarrende und darnach zerspringende Schlacken heifsen frisch. Jeder Schmelzprozefs erheischt eine entsprechend zusammengesetzte Schlacke. Insbesondere bei Reduktionsprozessen ist darauf zu achten, dafs sich die Reduktion der Metalloxyde vor der Schlackenbildung vollziehe, weil andernfalls Verschlackung des zu gewinnenden Metalles eintritt; weiter soll die Schlacke ein nicht zu hohes spez. Gewicht und eine gewisse Schmelzbarkeit haben, damit die ausgebrachten Metallteile sich leicht absondern und von der darüber befindlichen Schlacke vor Oxydation durch Gebläseluft geschützt werden können. Die erzeugten Schlacken gehen häufig in die Schmelzprozesse zurück und zwar so lange, bis sie sich hinreichend arm (d. h. frei von noch gewinnbaren Metallmengen) erweisen. Die armen Schlacken werden, wenn thunlich, zu Ziegeln, Mauersteinen etc. verarbeitet, oder über die Halde gestürzt.

Zu den Hüttenabfällen zählt man auch den Flugstaub, welcher sich bei Röst- und Schmelzprozessen bildet, je nach dem Ursprung mehr oder minder wertvolle Substanzen enthält und deshalb in oft weitverzweigten Verdichtungsvorrichtungen gewonnen wird. Die letzteren sind gemauerte oder aus Bleiblech oder endlich nach dem System Monier (Eisendrahtgerippe mit Cementverkleidung) hergestellte Kanäle und Kammern, in welche zum besseren Absatze der festen Teile des Hüttenrauches häufig Eisenbleche eingehängt sind. Auch für die Unschädlichmachung der bei zahlreichen Hüttenprozessen mit Feuergasen zugleich entweichenden und darum zur Gewinnung von Schwefelsäure untauglichen schwefligen Säure müssen Vorkehrungen getroffen werden, welche die Absorption der ersteren zum Zwecke haben.

Eisen.

Die Bekanntschaft des Menschen mit dem Eisen ist uralt; schon vor der Bronzezeit ist Eisen dargestellt worden. Die Griechen und zu-

mal die Römer gewannen bereits viel Eisen als Material für Waffen, Ackerbaugerät und Handwerkszeug. Ursprünglich stellte man nur schmiedbares Eisen in niedrigen Feuern dar; vom 13. Jahrhundert an gelang mit Hilfe von Gebläsen und höhern Öfen die Erzeugung von Roheisen, aus welchem man dann auch schmiedbares Eisen darstellen lernte. Die Erfindung der Dampfmaschinen, vor allem aber die Einführung der Eisenbahnen mit ihrem gewaltigen Bedarfe an Eisen steigerte die Produktion des letzteren auf die jetzt erreichte Höhe.

Statistik. Die Weltproduktion an Roheisen betrug 1890 27152000 t (zu 1000 kg)

Davon entfallen auf die Vereinigten Staaten von

Nord-Amerika	9348000 „
auf Grofsbritannien	8030000 „
„ Deutschland inkl. Luxemburg	4658000 „
„ Frankreich	1970000 „
„ Österreich-Ungarn	946000 „
„ Belgien (1889)	832000 „
„ Rufsland	746000 „
„ Schweden (1889)	421000 „

Der Wert des im Jahre 1889 in Deutschland (inkl. Luxemburg) dargestellten Roheisens betrug 217370533 Mk.

Grofsbritannien erzeugte

vor der Einführung der Eisenbahnen	1806	243851 t
nach „ „ „ „	1840	1396400 „
„ „ „ „ „	1863	4510000 „
„ „ „ „ „	1872	6741000 „
„ „ „ „ „	1890	8030000 „

Einteilung des Eisens nach A. Ledebur.

(In Deutschland offiziell eingeführt).

I. Roheisen.

Gehalt an fremden Stoffen über 2,3 %, gewöhnlich 9 bis 10 % (C 2 bis 5 % Si, P). Ohne vorausgehende Erweichung schmelzend, daher nicht schmiedbar; auch in gewöhnlicher Temperatur spröde.

II. Schmiedbares Eisen.

Gehalt an fremden Körpern, insbesondere an C, weniger als 2,3 %, in den meisten Fällen weniger als 1 %. Die Schmelztemperatur liegt höher als die des Roheisens und steigt mit der Abnahme des Gehaltes an fremden Körpern. Bei der Erhitzung erweicht das Eisen allmählich, bis schliefslich Schmelzung eintritt, und ist deshalb schmiedbar; die an fremden Körpern ärmeren Sorten ertragen auch in gewöhnlicher Temperatur Formveränderungen, sie sind dehnbar.

a. Graues Roheisen.	b. Weiſses Roheisen.	c. Eisenmangane.	a. Schweiſseisen.	b. Fluſseisen.	c. Nebenarten.
Der gröſste Teil des Kohlenstoffes wird beim Erkalten graphitisch ausgeschieden, Farbe der Bruchfläche grau. Ist die Graphitausscheidung nicht bedeutend genug, um die Bruchfläche zu bedecken, so heiſst das Roheisen *halbiert*. In der Gieſserei zu Guſswaren verarbeitet, führt das graue Roheisen den Namen *Guſseisen*.	Ohne deutlich bemerkbare Graphit-Ausscheidung. Härter, spröder als graues Roheisen. Es dient fast nur als Material zur Darstellung schmiedbaren Eisens. Mit 5–20% Mn u. grobblättrig krystallinischer Bruchfläche heiſst es *Spiegeleisen*.	Legierungen des Eisens mit mehr als 30% Mn, daneben 5–7,5% C enthaltend. Als Zusatz bei gewissen Prozessen der Darstellung schmiedbaren Eisens benutzt.	Im nichtflüssigen, aber stark erweichten Zustande in Form einzelner zusammenschweissender Eisenkörner erfolgend; daher nicht immer gleichmäſsig in seiner Zusammensetzung und *schlackenhaltig*. Die kohlenstoffreicheren und deshalb härteren u. deutlich härtbaren Sorten heiſsen *Schweiſsstahl*.	Im flüssigen Zustande erfolgend; daher gleichmäſsig in seiner Zusammensetzung und *schlackenfrei*. Die kohlenstoffreicheren, deshalb härteren und deutlich härtbaren Sorten heissen *Fluſsstahl*.	Schmiedbarer Guſs, Temperstahl, Cementstahl.

Die Einteilung des schmiedbaren Eisens in Schweiſs- und Fluſseisen ist noch neu, da die Darstellung von Fluſseisen in groſsen Massen durch den Bessemer- und Martinprozeſs erst seit einigen Jahrzehnten in der Übung ist. Vordem pflegte man das schmiedbare Eisen in Schmiedeeisen und Stahl einzuteilen; die gröſsere Härte des Stahls, vor allem aber seine Härtbarkeit war das Hauptunterscheidungsmerkmal vom Schmiedeeisen. Die neue Benennung ist von der Art der Entstehung des Eisens hergenommen; sie ist treffender, weil eine scharfe Grenze zwischen Stahl und Schmiedeeisen eigentlich nicht besteht, und weil dieselben Prozesse sowohl Stahl als auch Schmiedeeisen liefern.

Chemisch reines Eisen wird auf den Eisenhütten nicht dargestellt; alles in den Handel gebrachte Eisen ist vielmehr mit anderen Elementen legiert. Die Zahl und Menge der fremden Beimengungen, welche teils aus den Erzen stammen, teils mit Absicht dem Eisen zugeführt werden, sind von groſser Bedeutung für die Eigenschaften der verschiedenen Eisensorten.

Einfluſs verschiedener Elemente auf das Eisen. *Kohlenstoff* ist der wichtigste Begleiter des Eisens und wird ausnahmslos in allen Arten desselben gefunden. Mehr als 4,6% dieses Elementes vermag reines Eisen nicht aufzunehmen; enthält das Eisen jedoch zugleich Mangan, so wird seine Legierungsfähigkeit mit Kohlenstoff gesteigert (Eisenmanganlegierungen mit 50% Mangan

enthalten 6% Kohle, manganreichere noch mehr), während die Gegenwart von Silicium, Schwefel und auch Phosphor die letzterwähnte Eigenschaft herabmindert. Kohlenstoffreicheres Eisen, besonders das graue Roheisen, scheidet beim Erstarren einen Teil seines Kohlenstoffes als Graphit ab, welcher dann nahezu gleichmäfsig durch das Eisen verteilt ist. Kühlt man graues Roheisen durch Benutzung starker eiserner Gufsformen rasch ab, so zeigt das Gufsstück an den Berührungsstellen mit der Gufsform keine Graphitausscheidung, es ist zu weifsem, härterem Roheisen erstarrt, nur der Kern besteht aus grauem, graphitischem Roheisen (Hartgufs). Den mit dem Eisen legiert verbliebenen Anteil des Kohlenstoffes bezeichnet man als gebundene oder amorphe Kohle (sie entweicht beim Lösen des Eisens durch Säuren in Form übelriechender Kohlenwasserstoffe). Die Graphitabsonderung, welche durch langsame Abkühlung befördert und durch einen gewissen Siliciumgehalt des Eisens bedingt wird, unterbricht den Zusammenhang der einzelnen Eisenteilchen und macht das Eisen weniger fest und spröder als solches, welches den Kohlenstoff gebunden enthält. Eisen mit etwa 1% gebundenem Kohlenstoff zeigt die gröfste Festigkeit. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalte erniedrigt sich die Schmelztemperatur des Eisens, sofern alle Kohle legiert ist; graphithaltiges Eisen hingegen ist schwerer schmelzbar als ein anderes mit gleichem, aber gebundenem Gehalte an Kohle (wegen der Unschmelzbarkeit des Graphites).

Silicium, mit welchem sich das Eisen leicht verbindet (nur bei Gegenwart von Eisen kann Kieselsäure durch Kohle reduziert werden; ersteres vermag dann bis 10% Silicium aufzunehmen), veranlafst, wie eben erwähnt, die Graphitabscheidung im Eisen und beeinflufst die Eigenschaften des letzteren in ähnlicher, nur schwächerer Weise als Kohlenstoff.

Ein Phosphorgehalt der Erze, der Zuschläge und des Brennstoffes wird bei der Darstellung des Roheisens leicht in dasselbe übergeführt (in um so höherem Mafse, je vollständiger die Reduktion des Eisens erfolgt). Phosphor verleiht dem Eisen gröfsere Härte, macht es aber, und das ist von gröfster Bedeutung, kaltbrüchig, d. h. geneigt, infolge von Erschütterungen, Stöfsen bei gewöhnlicher Temperatur leicht zu zerspringen. Mit sinkender Temperatur und wachsendem Gehalte an gebundenem Kohlenstoff nimmt der Kaltbruch des phosphorhaltigen Eisens zu, während Silicium in dieser Beziehung ohne Einflufs ist.

Schwefel und Eisen besitzen grofse Verwandtschaft. Es würde daher der gröfste Teil des meist nicht unbeträchtlichen Schwefelgehaltes des Brennmaterials und auch der Schwefel des Erzes beim Hochofenprozefs in das Eisen übergehen, wenn nicht durch basische Schlacken (Zuschlag von Kalk) das Eisen unter Bildung von Schwefelcalcium bis auf wenige Hundertel Prozent Schwefel entschwefelt werden könnte. (Die Entfernung eines Phosphorgehaltes der Erze gelingt bei der Roheisendarstellung nicht, sondern kann erst bei der Weiterverarbeitung des Eisens geschehen.) Die Gegenwart von Schwefel im Eisen hindert eine weitgehende Kohlung desselben und ruft Rotbruch hervor, welcher sich beim Erhitzen des Eisens bis auf dunkle Rotglut bemerkbar macht.

Auch Mangan ist im Eisen häufig vorhanden und verringert dann den Rotbruch des Eisens, weil aus flüssigem Eisen ein Teil des Mangans in Ver-

bindung mit Schwefel in Form sogenannter „Wanzen“ ausgesaigert wird. Die Schmelztemperatur des Eisens wächst mit zunehmendem Mangangehalte; auch die Festigkeit wird zunächst gesteigert, jedoch, wie durch einen Gehalt an gebundener Kohle, nur bis zu einer gewissen Grenze, über welche hinaus sie wieder abnimmt.

Kupfer findet sich im Eisen, sobald die verhütteten Erze dieses Metall enthalten; es erzeugt, aber in weit geringerem Maſse als Schwefel, Rotbruch.

Chrom und Wolfram erhöhen die Härte des Eisens ganz beträchtlich.

Eisenerze.

Fast alle Eisenerze sind Oxyde, Oxydhydrate oder Carbonate des Eisens; geschwefelte Erze (Eisenkies) werden selten, nach stattgefundener Röstung (für die Zwecke der Schwefelsäuredarstellung) und darauf folgender Auslaugung (Cu, Ag, Au), verhüttet.

Spateisenstein: $FeCO_3$ (33—43 % Fe) mit Zumischung der isomorphen Carbonate des Mangans, Calciums und Magnesiums; selten enthält der Eisenspat Phosphate, weswegen er ein geschätztes Erz ist für die Darstellung manganhaltiger, phosphorfreier Eisensorten.

Sphärosiderit ist ein thoniger Spateisenstein ohne deutliche krystallinische Struktur (25—40 % Fe, 9—20 % SiO_2). Schwarzen Sphärosiderit mit groſsem Kohlegehalt (10—25 %) nennt man Kohleneisenstein oder Blackband.

Brauneisenerze sind Eisenoxydhydrate mit wechselndem Eisen- und Wassergehalt. Brauner Glaskopf (mit 50—58 % Fe) in faserigen Kugeln ist die reinste Varietät; eigentliche Brauneisensteine (30—55 % Fe, 7—30 % H_2O, 8—30 % SiO_2) sind oft mit Thon vermengt. Bohnerz, hinsichtlich der Zusammensetzung den vorigen nahestehend, tritt immer in kugeligen Körnern auf, welche oft durch ein thoniges Bindemittel verbunden sind; auch zeigt es in der Regel einen nicht unbeträchtlichen Phosphorgehalt (bis nahezu 2,0 %). Ein sehr feinkörniges Bohnerz heiſst in Luxemburg und angrenzenden Gebieten Minette. Rasenerze (35—55 % Fe, 10—20 % H_2O, 4—25 % SiO_2, stets auch Phosphor 0,5—1,0 %) sind Absätze aus Wässern sumpfiger Niederungen.

Roteisenstein (Eisenglanz, roter Glaskopf, eigentlicher Roteisenstein) ist Eisenoxyd und demnach ein reiches Eisenerz (68—62 % Fe); hin und wieder wird er thonig und geht dann im Eisengehalte zurück; Phosphorgehalt fast ausnahmslos weit niedriger als in den Brauneisenerzen.

Magneteisenstein (Fe_3O_4). Seiner Zusammensetzung nach eigentlich den höchsten Gehalt an Eisen unter allen Eisenerzen aufweisend, enthält er, weil selten rein, kaum mehr davon als das Roteisenerz (66—45 %). Wegen seiner Reinheit von Phosphor erzeugt man aus dem Magneteisen ein vorzügliches Eisen.

Die genannten Eisenerze sind hier nach ihrer Reduzierbarkeit aufgeführt worden, so zwar, daſs mit den am leichtesten reduzierbaren begonnen ward.

Die Darstellung des Roheisens.

1. Die verschiedenen Roheisensorten.

Das graue Roheisen ist eine Legierung von Eisen, Kohlenstoff (2,5—5 %) und Silicium (1—3 %), wozu sich gesellen Mangan (selten

mehr als 5 %), Kupfer (bis 0,4 %), Kobalt und Nickel (einige Hundertel Prozent), Phosphor (gewöhnlich unter 2 %), Schwefel (in der Regel unter 0,1 %). Geschmolzen bildet es eine homogene Masse, welche beim allmählichen Erkalten unter Graphitabscheidung zerfällt. Der Graphit erteilt dem Eisen seine graue Farbe; seine Abscheidung wird durch den Siliciumgehalt der Legierung bedingt. Die graphitreichsten Eisensorten entstehen, wenn bei niedrigem Mangangehalte etwa 2 % Silicium und 4 % Kohlenstoff im Eisen enthalten sind; sie besitzen ein körniges Gefüge, während die graphitärmeren Sorten eine mehr schuppige Textur aufweisen. Das Graueisen bildet wegen seiner Dünnflüssigkeit — es füllt die Formen scharf und rein aus — das Hauptmaterial für die Eisengiefserei und soll für diese Zwecke höchstens 1,5 % Phosphor enthalten; die besseren Gufseisensorten weisen nur bis 0,3 % davon auf. Das graue Roheisen ist verhältnismäfsig weich und kann mit Stahlwerkzeugen bearbeitet werden; sein Schmelzpunkt liegt etwa bei 1200°.

Als Weifseisen bezeichnet man Roheisen von weifser Farbe und feinkörnigem Gefüge, welches als eine Legierung von Eisen und Kohlenstoff (3 % etwa) betrachtet werden kann. Silicium ist nicht oder nur in so geringen Mengen vorhanden, dafs Graphitabscheidung nicht stattfinden kann; häufig findet sich im Weifseisen Mangan, dessen Gehalt bis auf 3 % steigt. Das weifse Roheisen wird durch verschiedene Prozesse fast ausschliefslich auf schmiedbares Eisen verarbeitet; da nun bei manchen dieser Prozesse eine Entfernung etwa vorhandenen Phosphors möglich ist, so werden phosphorreiche Erze auf Weifseisen verschmolzen. Das Weifseisen ist hart und mit der Feile kaum bearbeitbar, seine Schmelztemperatur liegt etwas tiefer als die des Graueisens (1100°).

Weifseisen mit höherem Kohlenstoff- und Mangangehalte (4,5—5,1 % C, 5—25 % Mn), welches sich durch grofsblättriges Gefüge und glänzend weifse Farbe auszeichnet, nennt man Spiegeleisen (Spiegel sind die grofsen Absonderungsflächen dieses Eisens); es ist besonders geeignet zur Darstellung von besseren, kohlenstoffreicheren Sorten schmiedbaren Eisens (Stahl), weil sein Phosphor- und Schwefelgehalt gering ist.

Eisenmangane sind Legierungen von Mangan (30—90 %) mit Eisen ohne jegliche Spiegelbildung. Sie haben dichten Bruch, weifse Farbe mit graugelbem Tone und zeigen, wie Spiegeleisen, prächtige Anlauffarben, welche um so leichter erscheinen, je höher der Mangangehalt ist.

Ein Mittelglied zwischen dem Grau- und Weifseisen bildet das halbierte (melierte) Roheisen, welches mehr oder minder erhebliche Graphitausscheidung und eine weifse Grundmasse zeigt; es wird, wie das graue Roheisen, zur Darstellung von Gufswaren verwendet.

2. Der Hochofenbetrieb.

Ehe die Eisenerze zur Verschmelzung gelangen, werden sie häufig erst geröstet, d. h. bis zu einer Temperatur erhitzt, bei welcher sie noch nicht einmal sintern. Man bezweckt damit einmal eine Entfernung flüchtiger Bestandteile, Kohlensäure, Wasser, Schwefel, Arsen (beim Rösten aus Schwefelmetallen entstandene wasserlösliche Sulfate kann man darauf extrahieren), dann eine Höheroxydation des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd, weil letzteres erfahrungsgemäfs durch reduzierende Mittel leichter in Metall übergeführt wird als das Oxydul, und endlich, in selteneren Fällen, ein Auflockern, Mürbemachen der Erze, welche dann den reduzierenden Gasen leichter zugänglich sind. Die Röstung erfolgt in Haufen und Stadeln, insbesondere aber in Schachtöfen mit Hilfe von festem Brennmaterial oder Gasfeuerung (Hochofengasen).

Die gerösteten Erzsorten werden sodann gattiert (nach Bedarf mit einander und ungerösteten Erzen gemengt) und mit den erforderlichen schlackenbildenden Zuschlägen zu einem Möller vereinigt (zusammengelaufen). Die Menge und Art der Zuschläge richten sich nach der chemischen Zusammensetzung der Eisenerze und der Wahl des Schmelzprozesses; Erzen mit grofsem Kieselsäure- und Thonerdegehalte schlägt man basische Materialien, Kalkstein, Dolomit, selten Flufsspat zu, Erzen mit hohem Kalk- bez. Magnesiagehalte hingegen Kieselsäure und Thonerde, etwa in Form von Thonschiefer, Granit und anderen Gesteinen.

Von dem Möller schüttet man immer ein bestimmtes Mafs, eine Gicht mit dem Brennstoff (in der Regel Koks oder Holzkohle, seltener unverkohltes Brennmaterial) in den Hochofen, in welchem der Schmelzprozefs ausgeführt wird.

Diese Eisenhochöfen, 15—30 m hoch, haben entweder geschlossene (Tiegelöfen) oder offene Brust (Sumpföfen), 2—12, häufig 3—7 Formen und wurden bis in die Mitte dieses Jahrhunderts mit einer dichten Hülle von Mauerwerk (a) zum Schutze vor Wärmeverlusten an die umgebende Luft versehen. Fig. 187 stellt einen dieser Öfen dar, welche jetzt nur noch selten angetroffen werden (vergl. auch Fig. 183). Der Schacht besteht aus einem inneren (b) und einem äufseren Schacht (c), zwischen welchen sich eine Füllung von schlechten Wärmeleitern befindet.

Jetzt läfst man bei den Hochöfen das Rauhgemäuer wegfallen, ohne dafs sich ein erhöhter Brennstoffaufwand nötig gemacht oder eine Verschlechterung des Ofenganges eingestellt hätte. Durch die Freilegung aller Teile des Ofens ist die Möglichkeit vorhanden, Reparaturen ohne Unterbrechung des Betriebes auszuführen; gleichzeitig hat man damit eine Schonung des Ofenmateriales vor Überhitzung (durch die Luftkühlung) erreicht. Der mit einem Blechmantel umgebene oder nur von schmiedeeisernen Bändern umzogene Schacht ruht auf einem von Säulen getragenen Gufseisenkranze oder auf gemauerten Pfeilern, welche oben durch gewölbte Bogen verbunden sind (Fig. 188, s = Schacht, c =

Chargiercylinder, g = Ableitungsrohr für die Gichtgase, w = Windform, wl = Windzuleitung). Alle Eisenhochöfen sind mit wassergekühlten Formen versehen, auch die Schlackenformen (in die Schlackenstichöffnungen eingesetzte Metall-

Fig. 187.

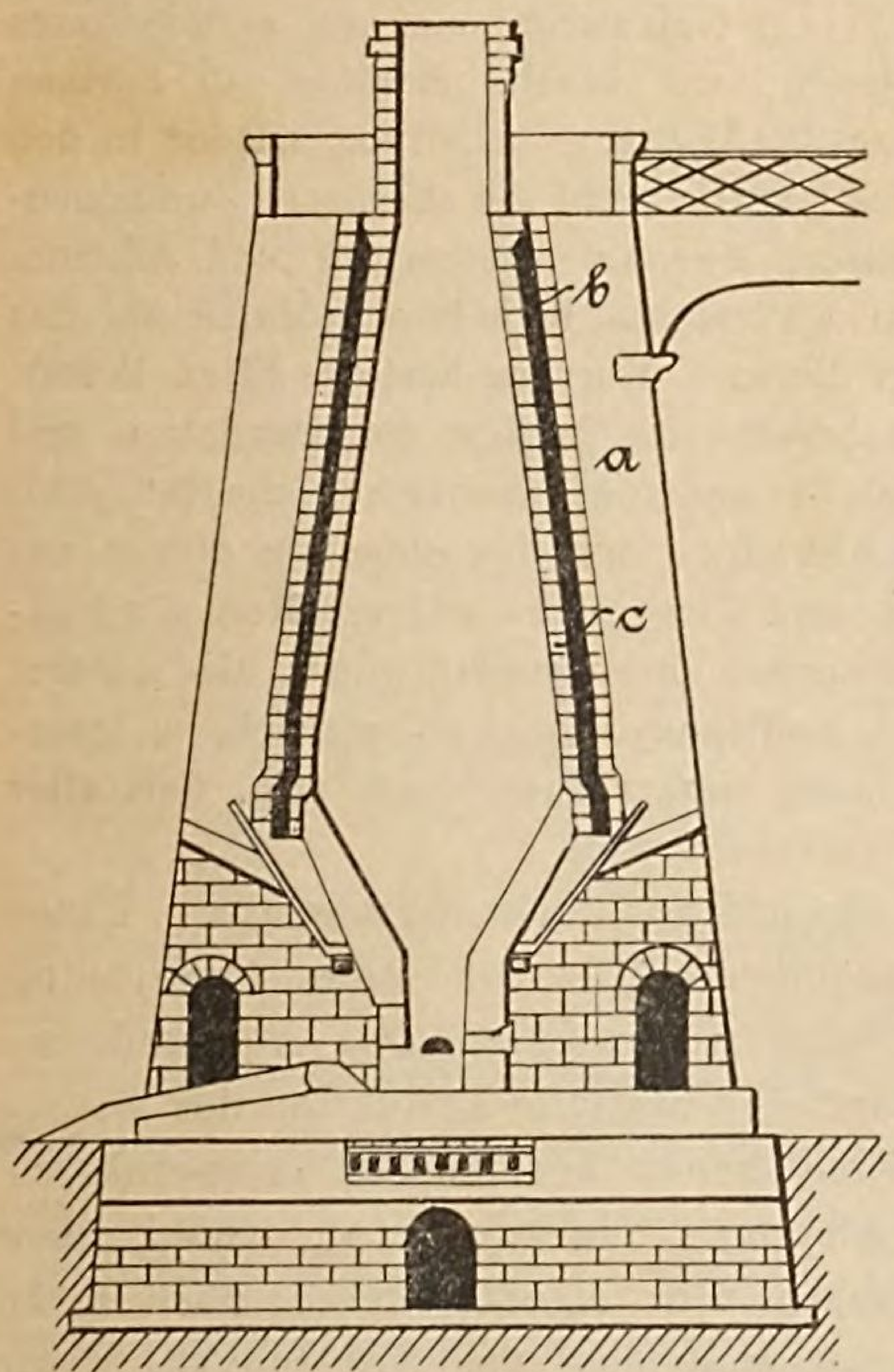
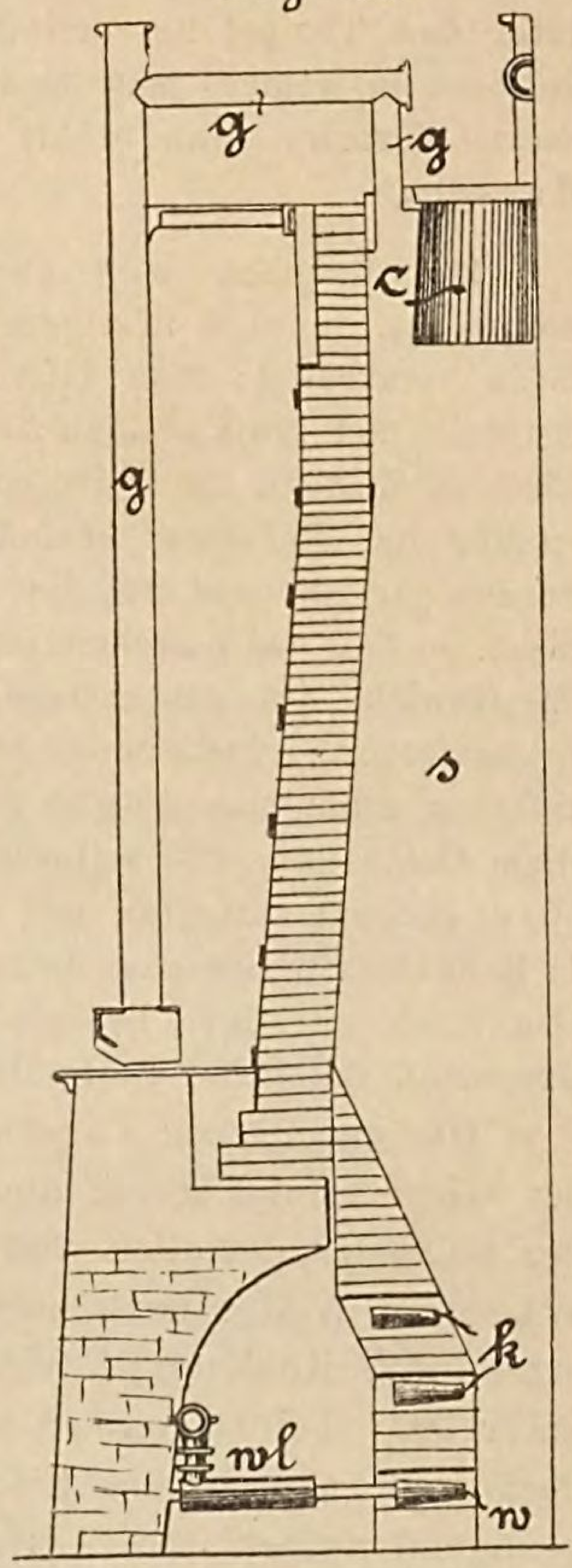


Fig. 188.



hülsen, durch welche die Schlacke abfliefst), der Roheisenstich, der Tümpel und unter Umständen das ganze Gestell (Fig. 188, k) werden durch Wasser gekühlt; ebenso ist stets für Entziehuug der Gichtgase durch Gasfänge Sorge getragen.

Ehe ein neuerbauter Hochofen dem Betriebe übergeben werden kann, mufs er vorsichtig ausgetrocknet und angewärmt werden; ist dies geschehen, so schreitet man zum Anblasen, indem man den Ofen bis zu einem Drittel mit Holz, dann mit Koks und Kalkstein, endlich mit einigen schwachen Erzgichten (die nur ein Drittel des Erzes einer normalen Gicht halten) füllt und durch das Stichloch Feuer in den Ofen bringt. Sobald die erste Schlacke sich zeigt, wird der warme Wind angelassen; nach einigen Tagen kann man normale Gichten in den Ofen geben und der gewöhnliche Betrieb nimmt seinen Anfang. Während

desselben fliesſt die Schlacke, wenn sie dünnflüssig ist, beständig ab, oder sie wird bei Strengflüssigkeit in bestimmten Pausen aus dem Ofen, der dann als Sumpfofen zugestellt ist, entfernt. Das Abstechen des Eisens (50 000—100 000 kg in 24^{h}) geschieht täglich 2—5 Mal (bei Öfen mit offener Brust stellt man während des Abstechens das Gebläse ab, welches sonst eine mächtige Flamme unter dem Tümpel hervortreibt) und erfolgt in ein aus Sand hergerichtetes Guſsbett, in welches man flache Gräben, Guſsformen, gezogen hat oder in guſseiserne Formen. Man erhält so das Roheisen in Form von sogen. G ä n z e n, M a s s e l n.

Das Roheisen wird nur selten unmittelbar, nachdem es abgestochen worden ist, in noch flüssigem Zustande auf Guſswaren oder auf schmiedbares Eisen verarbeitet; man läſst es vielmehr, wie bereits erwähnt, in Formen erstarren und führt es dann zum Zwecke der Weiterverarbeitung wieder in den flüssigen Zustand über. Durch das Umschmelzen wird die chemische Zusammensetzung des Roheisens beeinfluſst. Eisen, Mangan, Kohlenstoff und Silicium werden partiell oxydiert, die letzteren 3 Elemente in höherem Maſse als das Eisen, so daſs das Umschmelzen ein an diesen 3 Körpern ärmeres Eisen liefert. Das Gewicht des umgeschmolzenen Roheisens ist infolge der Oxydation und mechanischer Verluste immer geringer als das des eingeschmolzenen; die Gewichtsdifferenz nennt man A b g a n g oder A b b r a n d. Zum Umschmelzen dienen vor allem Gebläseschacht-, seltener Flamm- und Tiegelöfen. Die ersteren, C u p o l - ö f e n genannt, arbeiten mit dem geringsten Brennstoffaufwand; sie müssen, da Reduktionswirkungen, demnach auch Kohlenoxyd nicht erforderlich, im Interesse einer günstigen Brennstoffausnutzung derart konstruiert sein, daſs aller Brennstoff thunlichst zu Kohlensäure verbrannt wird.

Die chemischen Vorgänge im Hochofen sind etwa folgende. Unter der Gicht erfolgt durch die aufsteigenden heiſsen Gase eine Erwärmung der Schmelzmaterialien und damit eine Austreibung etwa vorhandenen Wassers. Weiter nach unten beginnt eine partielle Reduktion der Eisenerze durch Kohlenoxyd (einzelne Erze geben bereits bei Temperaturen unter 300^{0} bei Gegenwart von Kohlenoxyd Sauerstoff ab), wobei aber noch kein metallisches Eisen entsteht. Ein eigentümliches, noch nicht genügend aufgeklärtes Verhalten zeigt manchmal das Kohlenoxyd, wenn es bei Temperaturen von 300—400^{0} auf Eisenoxyd einwirkt; es zerfällt in Kohlenstoff und Kohlensäure, $2CO = C + CO_2$; der Kohlenstoff rückt mit der Beschickung nach unten und wirkt später reduzierend. Bei weiterem Fortrücken der Schmelzmassen nach unten tritt nun eine Sinterung derselben und eine vollständige Reduktion der Eisenverbindungen zu Metall ein, welches zunächst noch in erweichtem Zustande verharrt, in Berührung mit glühendem Brennstoff mehr und mehr Kohlenstoff aufnimmt und bei 1100—1200^{0} ins Schmelzen gerät. In der Periode der Erweichung des Eisens hat letzteres sich auch mit Phosphor, Schwefel, Kupfer und anderen leicht reduzierbaren Körpern vereinigt und schon einen Teil Mangan aufgenommen. Der Phosphorgehalt der Beschickung geht

nahezu vollständig ins Eisen über, während der gröfste Teil des Schwefels durch den zugeschlagenen Kalk als Schwefelcalcium in die Schlacke übergeführt wird. Inzwischen ist auch die Bildung der Schlacke vor sich gegangen, aus welcher durch die weifsglühenden Kohlen noch mehr Eisen, sowie Mangan und Silicium reduziert werden, von letzteren um so mehr, je höher die Temperatur im Schmelzraume ist. Im Herde sammeln sich alsdann die geschmolzenen Massen nach ihrem spez. Gewichte an.

Der in den Hochöfen aufgegebene Brennstoff wirkt zum Teil als solcher direkt reduzierend, zum Teil indirekt, indem er zunächst durch den Sauerstoff der Gebläseluft zu Kohlenoxyd verbrannt wird. Dieses nun geht, indem es den Eisenerzen Sauerstoff entzieht, in Kohlensäure über; ein Teil derselben setzt sich mit dem festen Brennstoff unter Mitwirkung der im Ofen herrschenden Wärme wieder in Kohlenoxyd um, und so entsteht in der Regel ein Überschufs von Kohlenoxyd, welcher zur Reduktion nicht völlig verwertet wird und mit den Gichtgasen entweicht. Der Wassergehalt des Windes wird in Berührung mit den glühenden Kohlen in Kohlenoxyd und Wasserstoff zerlegt; der Stickstoff giebt mit Hilfe der Kohle und der Alkalien der Beschickung Anlafs zur Bildung von Cyanmetallen, welche auf die Erze kräftig reduzierend einwirken. Verwendet man unverkohlte Brennstoffe, so finden sich in den Gichtgasen aufser den genannten Gasen noch Kohlenwasserstoffe.

Von grofser Bedeutung für den Hochofenprozefs war die Einführung erwärmten Gebläsewindes (Erwärmung erfolgt auf 300—800°), durch welchen man eine Ersparung an Brennstoff und eine gröfsere Produktion an Roheisen erzielte.

Geht der Hochofenprozefs ohne Störungen vor sich, so nennt man den Gang des Ofens g a a r; durch Abkühlung des Ofens, Mangel an Brennstoff, fehlerhafte Beschickung und andere Ursachen kann R o h - g a n g eintreten, bei welchem eisenreichere Schlacken und ein kohlenstoffärmeres Eisen fallen; durch Verringerung des Erzsatzes kann man meist wieder Gaargang herstellen.

Auf die Beschaffenheit des erfolgenden Roheisens sind von Einflufs die Art der Erze, die Zuschläge, die Brennmaterialien, die Erhitzung des Gebläsewindes und die Dauer, während welcher die Schmelzmassen im Ofen verweilen. Die Erkenntnis dieser Einflüsse ist noch nicht alt und erst mit der fortschreitenden Entwickelung der Chemie möglich geworden. Man hat es jetzt in der Hand, durch verschiedene Führung des Hochofenbetriebes die verschiedenen Roheisensorten zu erzeugen.

3. Nebenerzeugnisse des Hochofenbetriebes.

Hierher gehören vor allem die G i c h t g a s e, welche ihres bedeutenden Brennwertes wegen in der Regel für die Heizung der Winderhitzer und von

Dampfkesseln verwendet werden, nachdem sie von schädlichen Beimengungen, insbesondere Wasserdampf und Gichtstaub, befreit worden sind. Weiterhin sind die Schlacken zu nennen. Jeder Hochofen liefert annähernd so viel oder etwas mehr Schlacke als Roheisen, welche erstere ein dreimal gröfseres Volumen einnimmt als das letztere und daher unmöglich lange Zeit hindurch in der Nähe des Ofens untergebracht werden kann. Man hat aus diesem Grunde nach einer Verwendung der Hochofenschlacke suchen müssen. In Form von Blöcken, wie sie durch Erstarren in den Schlackenwagen erhalten werden, oder von zerschlagenen Stücken dient die Schlacke als Wegebaumaterial, ferner wird sie verwendet zur Darstellung von Schlackenziegeln (die als Bausteine Benutzung finden), von Schlackensand (zur Bereitung von Cement mit Kalk gemischt, S. 182, Schlackenwolle und Flaschenglas.

Die Darstellung des schmiedbaren Eisens.

Das schmiedbare Eisen weist weniger Beimengungen auf als das Roheisen; der Gehalt an denselben beträgt nur selten gegen 2 %, in den meisten Fällen ist er geringer als 1 %. Kohlenstoff ist stets vorhanden; sein Gehalt schwankt zwischen 0,04 und 1,5 %, ist aber bei den meisten Sorten niedriger als 0,5—0,1 %. Wegen des niedrigen Kohlenstoff- und unbedeutenden Siliciumgehaltes des schmiedbaren Eisens findet bei demselben Graphitausscheidung nicht statt. Schwefel und Phosphor fehlen kaum im schmiedbaren Eisen, sind aber meist nur in geringen Mengen vorhanden. Mangan und Silicium finden sich besonders im Flufseisen.

Wegen seiner Reinheit von fremden Körpern ist das in Rede stehende Eisen schmiedbar: es erträgt unter Einwirkung von Druck, Zug und Schlag bleibende Formveränderungen; das Mafs der Schmiedbarkeit wächst mit dem abnehmenden Gehalte an Beimengungen. Gewisse Arten des schmiedbaren Eisens sind auch leicht schweifsbar; am besten schweifst das reine Eisen. Die Festigkeit des schmiedbaren Eisens übertrifft die des Roheisens, sie wächst mit zunehmendem Kohlenstoffgehalte, erreicht bei etwa 1 % ihr Maximum, um dann nach und nach bis auf die des Roheisens herabzusinken. Sehr feste Eisensorten sind im allgemeinen weniger zäh; die Zähigkeit steigt mit abnehmendem Gehalte an Kohlenstoff und erreicht ihr höchstes Mafs im reinsten Eisen, immer aber ist die Zähigkeit des schmiedbaren Eisens gröfser als die des Roheisens. Das schmiedbare Eisen hat in der Regel ein krystallinisch-körniges Gefüge; kohlenstoff- und phosphorarme Sorten, welche durch Walzen gestreckt worden sind, zeigen eine sehnige Textur. Die Härte des schmiedbaren Eisens ist abhängig von der Menge der mit ihm legierten Elemente. Insbesondere ruft der Kohlenstoff schnell zunehmende Härtesteigerungen hervor, derart, dafs die kohlenstoffärmsten Sorten die weichsten, diejenigen mit einem Gehalte von 1—2 % die härtesten sind; auch Mangan wirkt, obschon

schwächer, wie Kohlenstoff. Grofse Härte kann man dem schmiedbaren Eisen verleihen durch Legierung mit Wolfram (bis zu 8 %) oder Chrom (bis zu 1 %). Unter Naturhärte versteht man denjenigen Härtegrad des schmiedbaren Eisens, welcher nach dem ruhigen Abkühlen des gegossenen oder in Rotglut bearbeiteten Eisens dem letzteren eigen ist. Diese Naturhärte kann auf doppelte Weise beträchtlich erhöht werden. Bei den kohlenstoffreicheren und schon darum härteren schmiedbaren Eisensorten erreicht man die Härtung durch plötzliche Abkühlung des auf Rotglut (etwa 500°) erhitzten Metalles in die Wärme gut leitenden Flüssigkeiten. Die kohlenstoffärmeren Eisensorten zeigen die Eigenschaft der Härtbarkeit in weit geringerem Mafse. Je nachdem nun das schmiedbare Eisen deutlich härtbar war oder nicht, teilte man es früher ein in Stahl und Schmiedeeisen; weil es aber nicht leicht hält, anzugeben, bei welchem Kohlenstoffgehalte Härtbarkeit eintritt, ist die Unterscheidung zwischen Stahl und Schmiedeeisen wenig scharf. Die dem Stahl durch Härtung erteilte Härte nennt man Glashärte. Durch das Härten erlangt der Stahl grofse Sprödigkeit; Erwärmen auf eine niedrigere Temperatur, als sie zum Härten nötig ist, giebt ein Mittel an die Hand, die Glashärte und damit die grofse Sprödigkeit des Stahls herabzumindern. Dieses Erwärmen (im Holzkohlenfeuer) heifst Anlassen und die damit erzielte Härte Anlafshärte. Den verschiedenen Härtegraden, welche man durch verschieden starkes Erwärmen erzeugen kann, entspricht eine an einer blank geputzten Stelle des Stahlstückes auftretende bestimmte Anlauffarbe. Bei etwa 230° erscheint eine hellgelbe Farbe, welche bei weiterer Temperatursteigerung durch braun, rot und blau in hellgrau (über 315°) übergeht; bei noch höherer Temperatur nimmt der Stahl wieder Naturhärte an. Ein anderes Mittel, die Naturhärte des schmiedbaren Eisens, auch des kohlenstoffärmeren (wie überhaupt vieler Metalle) zu steigern, ist das Bearbeiten des Eisens in kaltem Zustande; von vornherein härtere Sorten werden durch die Bearbeitung schneller gehärtet, als das weichere kohlenstoffarme Eisen. Durch Glühen kann man dem so gehärteten Eisen seine Naturhärte wiedergeben. Der Schmelzpunkt des kohlenstoffreicheren schmiedbaren Eisens (des Stahles) liegt bei 1400° bis 1600°; er steigt bei den kohlenstoffärmsten Sorten auf 1900°.

Nach der Art der Entstehung teilt man das schmiedbare Eisen ein in Schweifseisen (bez. Schweifsstahl) und Flufseisen (bez. Flufsstahl). Das Schweifseisen erfolgt im nicht geschmolzenen Zustande; es sondert sich vielmehr bei seiner Entstehung aus einer flüssigen Schlacke in Form weicher Körner ab, welche zu Klumpen zusammenschweifsen, die man Luppen nennt. Bei dem Zusammenschweifsen schliefsen die sich vereinigenden Körnchen immer eine gewisse Menge Schlacke ein, welche durch Hämmern, Walzen oder Pressen des Schweifseisens bei

heller Rot- bis Weifsglut thunlichst entfernt werden mufs; vollständig gelingt die Entfernung nicht, weshalb alles Schweifseisen schlackenhaltig ist. Das Flufseisen wird im geschmolzenen Zustande gewonnen; die miterfolgende Schlacke trennt sich leicht vom Eisen, welches aus diesem Grunde schlackenfrei ist.

I. Die Darstellung des Schweifseisens (bez. Schweifsstahles).

a) Darstellung aus Erzen. Sie ist die älteste Art der Erzeugung von Eisen überhaupt und heute nur in entlegenen Gegenden noch zu finden. In niedrigen, 1 m hohen Schachtöfen, Stücköfen, wird das Erz mit Holzkohlen geschmolzen, unter Anwendung natürlichen Luftzuges oder eines einfachen Gebläses zur Unterhaltung der Verbrennung. 20 kg Erz (meist Roteisenstein) geben mit 20 kg Holzkohlen in etwa 2^h einen mit Schlacke durchsetzten Eisenklumpen von 7,5—9 kg Gewicht und eine sehr eisenreiche Schlacke; dieser Eisenklumpen, das Stück, der Deul, die Luppe wird durch Hämmern ausgeschmiedet. (Aus den Stücköfen entwickelten sich vom 13. Jahrhunderte an, indem man ihnen gröfsere Dimensionen gab und vervollkommnetere Gebläse anwendete, die zur Roheisendarstellung dienenden Hochöfen.)

Auch die sogenannte Rennfeuerarbeit, welche in grubenartigen Öfen in ähnlicher Weise wie die Stückofenarbeit betrieben wird, ist nur an wenig Orten noch in Übung.

Neuerdings sind, nachdem man im Laufe der Zeit schon längst Schweifseisen aus Roheisen darzustellen gelernt hat und weitaus das meiste Schweifseisen auch auf diese Weise erzeugt, wieder einige den älteren Rennarbeiten nachgebildete Verfahren angegeben worden, welche die direkte Darstellung von Schweifseisen aus Erzen zum Zwecke haben. Will. Siemens mengt Eisenerze im zerkleinerten Zustande mit Kohle und den nötigen schlackebildenden Zuschlägen und erhitzt die Beschickung auf dem Herde eines Flammenofens, der mit Gasfeuerung versehen ist. Das Eisen wird reduziert und bildet eine Luppe, die Schlacke fliefst beständig ab.

b) Darstellung aus Roheisen. Dieses indirekte Verfahren ist zwar umständlicher als die unmittelbare Darstellung aus Erzen, arbeitet aber ökonomischer als das direkte Verfahren. Ein kohlenstoffärmeres schmiedbares Eisen nämlich aus Erzen zu erzeugen ist man nur dann im stande, wenn man die Reduktion nicht vollständig zu Ende führt, also einen gröfseren Teil des in den Erzen vorhandenen Eisens sich verschlacken läfst; bei vollständiger Reduktion durch Kohle aber entsteht (die erforderliche hohe Temperatur vorausgesetzt) nicht schmiedbares, sondern Roheisen.

Schmilzt man Roheisen in einem Herde mit Holzkohlen oder in einem Flammofen ein und läfst man während und nach dem Einschmelzen Gebläse- oder Zugluft über das Eisen streichen, so oxydieren sich neben einem Teile des Eisens die Beimengungen desselben: Silicium, Mangan

und Kohlenstoff; das Eisen wird dadurch reiner und kohlenstoffärmer, somit schmiedbar.

Den erwähnten Oxydationsprozefs nennt man das Frischen. Bei diesen Frischprozessen werden Temperaturen erzeugt, bei welchem zwar das angewendete Roheisen schmilzt, nicht aber das erfolgende kohlenstoffärmere Produkt, welches sich daher aus der flüssigen Schlacke in einzelnen zu einer Luppe zusammenschweifsenden Klumpen absondert.

1. Das Herdfrischen (in den ersten Jahrzehnten dieses Jahrhunderts noch der wichtigste Prozefs zur Darstellung von schmiedbarem Eisen). Die Frischherde sind 4seitige, kastenartige Feuerstätten, welche mit eisernen Platten ausgesetzt sind. Über den Rand der einen Seitenplatte hinweg führt eine gegen den Herd geneigte Düse dem letzteren Wind zu. Man verwendet zum Frischen weifses oder lichtgraues Roheisen in Stücken, welche man in den mit Holzkohlen und einer geringen Menge Frisch-, Gaar-Schlacke von der eigenen Arbeit gefüllten Herd einträgt (65—140 kg). Nach dem Anlassen des Gebläses beginnt das Einschmelzen, wobei das Heruntersinken ungeschmolzener Eisenstücke durch die Holzkohlen hindurch verhindert werden mufs; während des Einschmelzens nimmt bereits die Oxydation des Eisens und der fremden Beimengungen sowohl durch den Gebläsewind als auch durch die zugesetzte eisenoxyduloxydreiche Gaarschlacke ihren Anfang. Nach dem Einschmelzen wird ein Teil der gebildeten Schlacke (entstanden aus der zugesetzten Schlacke, der Asche des Brennmateriales und den oxydierten Verunreinigungen des Eisens), die Rohschlacke, abgelassen. Das Eisen befindet sich in einem teigigen Zustande auf dem Boden des Herdes; es wird mit einer Brechstange in einzelne Stücke zerteilt, welche man bis zum Gebläse emporhebt und vor demselben von neuem niederschmilzt („Aufbrechen“). Das Aufbrechen und Niederschmelzen wiederholt man so lange, bis das Eisen eine zusammengeschweifste Masse bildet, aus der vor dem Gebläse kein flüssiges Eisen mehr herausfliefst. Die Entkohlung des Eisens ist damit beendet, die Schlacke nach und nach in eisenreichere Gaarschlacke übergegangen. Auf das Aufbrechen folgt das Luppenmachen oder Gaarfrischen. Man schmilzt den ganzen Eisenklumpen vor dem Gebläse bei verstärkter Hitze noch einmal nieder; die hierbei entstehende Luppe wird aus dem Ofen geholt und „gezängt“, d. h. unter einem grofsen Hammer von eingeschlossener Schlacke befreit. Man teilt sie dann noch in kleinere Stücke (Schirbel) und schmiedet diese weiter aus. Der ganze Prozefs währt etwa 2 Std.; der Abbrand beträgt 13 %, der Verbrauch an Holzkohle ist der Menge des dargestellten Eisens etwa gleich. Koks können mit Rücksicht auf ihren Schwefelgehalt bei diesem Prozesse, der an verschiedenen Orten verschieden betrieben wird, nicht angewendet werden.

Will man durch das Herdfrischen Stahl darstellen, so mufs man den Prozefs unterbrechen, wenn der Kohlenstoffgehalt des Roheisens auf den des Stahles heruntergegangen ist und vor allem auch darauf achten, dafs die Entkohlung recht gleichmäfsig vor sich gehe; man verwendet für die Darstellung von Herdfrischstahl ein Weifseisen mit mäfsigem Mangangehalte. Das Mangan verhütet zu schnelle Entkohlung und macht

die Schlacke dünnflüssiger; die letztere trennt sich daher besser vom Eisen, das Erzeugnis ist schlackenärmer, was vom Stahle verlangt wird.

2. Das Flammofenfrischen oder Puddeln. Die Zunahme des Eisenverbrauches und die Verteuerung der Holzkohlen drängten dazu, ein Mittel zu ersinnen, auch mineralische Brennstoffe für das Frischen verwenden zu können. Dem Engländer Cort gelang dies, indem er 1784 das Puddeln erfand. Bei diesem Prozeſs, welcher das Herdfrischen an den meisten Orten verdrängte, wird das Roheisen auf dem Herde eines Flammofens eingeschmolzen; die über das eingeschmolzene Metall, welches beständig durchgerührt wird (to puddle = rühren), hinziehenden, Kohlensäure, Wasserdampf und freien Sauerstoff aufweisenden Verbrennungsgase bewirken die Oxydation der fremden Beimengungen des Roheisens. Die Verbrennung der letzteren wird wesentlich beschleunigt, wenn man als weiteres Oxydationsmittel eisenoxydreiche Schlacken oder Substanzen (Hammerschlag, Eisenerze) in Anwendung bringt. Gleichzeitig wird dadurch die Verschlackung von Eisen aus dem Roheisen herabgemindert.

Der Puddelofen gleicht im allgemeinen einem gewöhnlichen Herdflammofen (Fig. 185). Der Herd wird von guſseisernen Bodenplatten gebildet, welche zum Zwecke der Luftkühlung frei auf gemauerten Pfeilern oder Eisenträgern ruhen; er wird entweder von eisernen Platten oder von dem hohlgegossenen Herdeisen (mit Wasserkühlung) umschlossen und erhält ein eisenoxydreiches (Schlacken-) Futter 120 mm stark, durch welches die Oxydationswirkung verstärkt werden soll. An einer Seite des Ofens (der Feuerbrücke nicht gegenüber) befindet sich die Arbeits- und Einsatzöffnung. Gröſsere Puddelöfen mit 2 einander gegenüberliegenden Arbeitsöffnungen nennt man Doppelpuddelöfen. Gasfeuerung, welche zwar einen intensiveren Betrieb gestattet, wird bei Puddelöfen seltener angewendet, da sehr hohe Temperaturen nicht erforderlich sind und öfter ein schneller Wechsel der Hitze notwendig ist, welcher sich bei direkter (Rost-) Feuerung leichter erreichen läſst. Das Arbeitsverfahren ist folgendes: 220—250 kg manganhaltigen Weiſseisens und eine gewisse Menge Schlacke werden auf dem bereits glühenden Herd ausgebreitet; auf dem letzteren befinden sich noch Schlacken von der vorigen Charge. Nach 35—40 Min. ist das Eisen, welches man „aufgestochen", d. h. gewendet hat, um ein vollständiges Schmelzen zu erzielen, eingeschmolzen. Es folgt jetzt das Rühren, welches mit einer umgebogenen eisernen 2,5—3 m langen eisernen Stange bewirkt wird. Der Arbeiter bewegt diesen „Rührhaken", die „Kratze", auf dem Boden des Herdes von der Feuerbrücke langsam zur Fuchsbrücke und wieder zurück, indem er dem Haken gleichzeitig eine Vor- und Rückwärtsbewegung erteilt. Infolge des Rührens und der dadurch bewirkten Mischung von Eisen und Schlacke wird jetzt die schon beim Einschmelzen schwach bemerkbare Kohlenoxydgasbildung (blaue Flämmchen sind auf dem Bade sichtbar), von der Verbrennung des Kohlenstoffs im Roheisen herrührend, stärker, die Schmelzmasse gerät in eine kochende Bewegung, die Entkohlung geht von statten. Nach 15 bis

30 Min. erreicht die Entwickelung von Kohlenoxyd ihren Höhepunkt, das Eisen ist dickflüssig geworden, das Rühren wird immer schwerer, da immer gröfsere Mengen nichtflüssigen schmiedbaren Eisens entstehen. Mit fortschreitender Entkohlung geht auch der Phosphorgehalt des Eisens in die Schlacke über; durch Zusatz basischer eisenoxydreicher Zuschläge begünstigt man die Phosphorabscheidung in Form von Eisenphosphat. Nach der Kochperiode wird das Eisen „umgesetzt", d. h. ununterbrochen mit einer Brechstange durchgearbeitet. Schliefslich teilt man den ganzen Einsatz in 4—6 Luppen, welche man in die Nähe der Feuerbrücke rollt; hier werden sie einer starken Hitze ausgesetzt, was zum Ausfliefsen der Schlacke beiträgt. Die Luppen, welche mehr Schlacke als das Herdfrischeisen enthalten, werden sodann gezängt, zu „Rohschienen" ausgewalzt und weiter verarbeitet. Der Abbrand des Roheisens beim Puddeln schwankt zwischen 8—15%; zur Darstellung von 1000 kg Rohschienen sind 800 – 900 kg Steinkohlen nötig, wenn man auf Schweifseisen arbeitet. In 24 Std. können 12—16 Einsätze verarbeitet werden. — Die nicht leichte Arbeit des Puddelns hat man durch Maschinenarbeit zu ersetzen gesucht; besonders in England sind Puddelmaschinen für Doppelöfen in Anwendung. Auch die **Drehpuddelöfen** verdanken ihre Entstehung dem Bestreben, das mühevolle Handpuddeln zu ersparen. Bei dem Drehpuddelofen befindet sich neben einer feststehenden Feuerung, von ihr getrennt durch eine wassergekühlte Feuerbrücke, ein um eine horizontale Achse drehbarer cylindrischer Herd; derselbe besteht aus einem Blechmantel, welcher mit einem feuerfesten Futter (Roteisenerz, Hammerschlag) ausgekleidet ist.

Bei der Erzeugung von Schweifsstahl durch den Puddelprozefs sind die bei der Darstellung von Herdfrischstahl angegebenen Gesichtspunkte mafsgebend.

Die Weiterverarbeitung der beim Puddeln erzeugten Rohschienen, welche noch immer Schlacke enthalten, geschieht derart, dafs man die Rohschinen zerschneidet, eine gröfsere Anzahl der so erhaltenen Stücke zu einem **Packete** zusammenlegt, das Packet im Schweifsofen stark erhitzt, dann zusammenschweifst und endlich wieder streckt. Durch diese Arbeiten gelingt eine weitgehende Reinigung des Schweifseisens von der Schlacke, welches dann als Stangeneisen von verschiedenem Querschnitt, oder als Blech und Draht in den Handel kommt.

II. Die Darstellung des Flufseisens (bez. Flufsstahles).

Das Flufseisen ist schlackenfrei, ein Schweifsprozefs zur Entfernung von Schlacke daher nicht nötig. Alles Schweifseisen neigt zur Aufsplitterung an jeder Schweifsstelle; beim Flufseisen ist diese Gefahr nicht vorhanden. Das letztere ist im allgemeinen auch fester als das Schweifseisen; diese beiden Vorzüge, sowie die Möglichkeit, durch erst in der 2. Hälfte dieses Jahrhunderts erfundene, aufserordentlich leistungsfähige Prozesse gewaltige Mengen von Roheisen auf einmal in schmiedbares (Flufs-)Eisen überführen zu können, werden vielleicht im Laufe der Zeit zu einer allmählichen Verdrängung des Puddelprozesses und damit des

Schweifseisens führen. Die Eisenbahnschienen, welche bis zu Beginn der 70er Jahre aus Schweifseisen hergestellt wurden, daher leicht aufsplitterten und oft ausgewechselt werden mufsten, fertigt man jetzt fast ausschliefslich aus Flufseisen; eine Auswechselung der Schienen ist nun weit seltener erforderlich. Schmiedbarkeit und Schweifsbarkeit sind dem Flufseisen nicht in dem Mafse eigen, wie dem Schweifseisen. Weiterhin ist zu beachten, dafs Flufseisenblöcke im Innern nicht selten zahlreiche Hohlräume aufweisen; dieselben sind entstanden durch das Schwinden des Eisens beim Übergang in den festen Zustand oder durch im flüssigen Eisen gelöste Gase (bes. Sauerstoff). Die Verwendbarkeit des Eisens kann infolge solcher Blasen erheblich beeinträchtigt werden; durch einen Schmiedeprozefs unter grofsen Dampfhämmern, sowie durch Walzen sucht man die Hohlräume thunlichst zu beseitigen.

Von vorn herein kann der Entstehung von Hohlräumen durch verschiedene Mittel entgegengearbeitet werden: ein Siliciumzusatz (in Form von Siliciumeisen etc.) wirkt der Entwickelung von Gasen beim Erstarren des Eisens entgegen. Weiter läfst man das Metall nur langsam erstarren (was man durch vorhergegangenes Überhitzen desselben herbeiführen kann), und zwar in möglichst grofsen Gufsstücken; endlich wendet man einen sogenannten verlorenen Kopf an, welchen man auf den eigentlichen Block aufgiefst und längere Zeit flüssig erhält, so dafs er die aus dem Blocke entweichenden Gasblasen aufnehmen kann; der verlorene Kopf wird nach dem Erstarren auf irgend eine Weise entfernt. Seitdem das Aluminium billig geworden ist, verwendet man es in ausgedehntem Mafse zum Dichtmachen der gegossenen Flufseisenblöcke, da das Aluminium die Eigenschaft besitzt, bei Temperaturen über Rotglut den Sauerstoff der schweren Metalloxyde aufzunehmen. Auf 10 000 kg Eisen nimmt man in der Regel 2 kg Aluminium, von dem nichts ins Eisen übergeht.

a) Der Bessemer- und Thomasprozefs.

Der Bessemerprozefs ward 1856 von Bessemer erfunden. Durch geschmolzenes Roheisen wird von unten her geprefste Luft geleitet; die fremden Bestandteile des Eisens, Kohlenstoff, Silicium, Mangan und Phosphor, werden hierdurch verbrannt. Brennstoff gelangt bei dieser Arbeit nicht zur Verwendung; die zur Flüssighaltung des Eisens (während des Durchblasens) erforderliche Wärme wird fast ausschliefslich durch die Verbrennung von Silicium oder Phosphor geliefert; einer von beiden Stoffen mufs im zu frischenden Roheisen vorhanden sein, da nur sie bei ihrer Verbrennung hohe Wärmegrade entwickeln. Bessemer gab dem Behälter für das Eisen ein kieselsäurereiches Futter, mittels dessen eine Abscheidung von Phosphor aus Roheisen nicht gelingt. Erst nachdem im Jahre 1878 durch Thomas und Gilchrist eine basische Ausfütterung und basische Zuschläge zur Anwendung vorgeschlagen worden waren, konnte man auch phosphorreiche Eisensorten im Bessemerapparate

verarbeiten, was für Deutschland wegen seiner zum Teil stark phosphorhaltigen Erze (Minette und Raseneisenerze) von hoher Bedeutung geworden ist. Bereits 52 % der gesamten Erzförderung des Deutschen Reiches bestehen aus Minette, und von den im Jahre 1891 dargestellten 2926624 Tonnen Thomasflufseisen entfallen auf Deutschland und Luxemburg 1808255 Tonnen.

Der Bessemerapparat (Fig. 189) besteht im wesentlichen aus einem birnenförmigen, schmiedeeisernen Behälter, der Birne oder dem Converter b, welcher um Zapfen drehbar aufgehängt ist. Die Birne setzt sich aus 4 Teilen zusammen, einem oberen, der Haube, einem mittleren, dem Mittelstück, und einem unteren, dem Bodenstück mit dem leicht auswechselbaren Boden. Das Mittelstück wird von einem kräftigen Ring umschlossen, an welchem sich die zum Drehen der Birne dienenden Zapfen befinden. Ein Windzuleitungsrohr führt den Wind in den am Boden der Birne angebrachten Windkasten, aus welchem die Gebläseluft durch zahlreiche Öffnungen in die Birne gelangt. Die Höhe der Birne beträgt für 5–6 Tonnen Inhalt etwa 4 m, für 10 Tonnen 5 m. Jedes Bessemerwerk arbeitet, um Unterbrechungen des Betriebes zu vermeiden, wenigstens mit 2 Birnen.

Das Arbeitsverfahren ist, wenn man mit saurem Futter arbeitet, folgendes. Das phosphorarme Roheisen wird in einem Cupolofen, selten (wie in der Figur angedeutet) in einem Flammofen f eingeschmolzen und durch eine Rinne in die auf Rotglut erhitzte Birne (durch ein Koksfeuer in derselben) übergeführt; beim Einlassen liegt die Birne auf dem Rücken, in einer Lage, wie sie punktiert in der Figur angedeutet ist. Alsdann wird das Gebläse angelassen und die Birne emporgekippt. Es beginnt die Feinperiode. Ein gurgelndes Geräusch, von dem das Eisen durchdringenden Wind herrührend, läfst sich vernehmen; Silicium, Mangan und Eisen verbrennen unter Bildung einer Schlacke, während Kohlenstoff nur in unerheblichen Mengen oxydiert wird. Eine kurze, wenig leuchtende Flamme tritt aus der Birne in die Esse e. Allmählich, nach etwa 8 Min., wird die Flamme länger, bläulich weifs und stark leuchtend; in der Birne treten vernehmbare Explosionen ein, die Kochperiode hat begonnen. Die Verbrennung des Kohlenstoffes nimmt mehr und mehr zu, infolge lebhafter Kohlenoxydgasentwickelung steigt (kocht) das Eisenbad, die Flamme wird sehr lang und blendend weifs und das Geräusch in der Birne immer lauter, Schlacken- und Eisenteilchen werden aus der Birne herausgeschleudert. Bei Beendigung der Kochperiode, die 6—8 Minuten andauert, entwickelt sich ein dicker, brauner Rauch, welcher während der nun folgenden Gaarperiode immer stärker auftritt und durch verbrennendes Mangan und Eisen hervorgerufen wird. Immer undeutlicher wird die Flamme und nach einigen Minuten ist diese Periode zu Ende, der Kohlenstoff nahezu vollständig verbrannt, das Eisen in schmiedbares Eisen übergegangen. Nach dem Gaaren kippt man die Birne, stellt den Wind ab und giebt einen Zusatz von Spiegeleisen (Eisenmangan) oder geradezu Kohlenstoff (Kohlenstaub). Das Eisen hat beim Blasen Sauerstoff aufgenommen und ist dadurch rotbrüchig geworden. Das Spiegeleisen wirkt nun durch seinen Mangangehalt reduzierend auf im Bade

gelöstes Eisenoxydul unter Bildung von Manganoxydul, welches verschlackt wird. Gleichzeitig soll der Kohlenstoffgehalt des Zusatzes das Eisen wieder

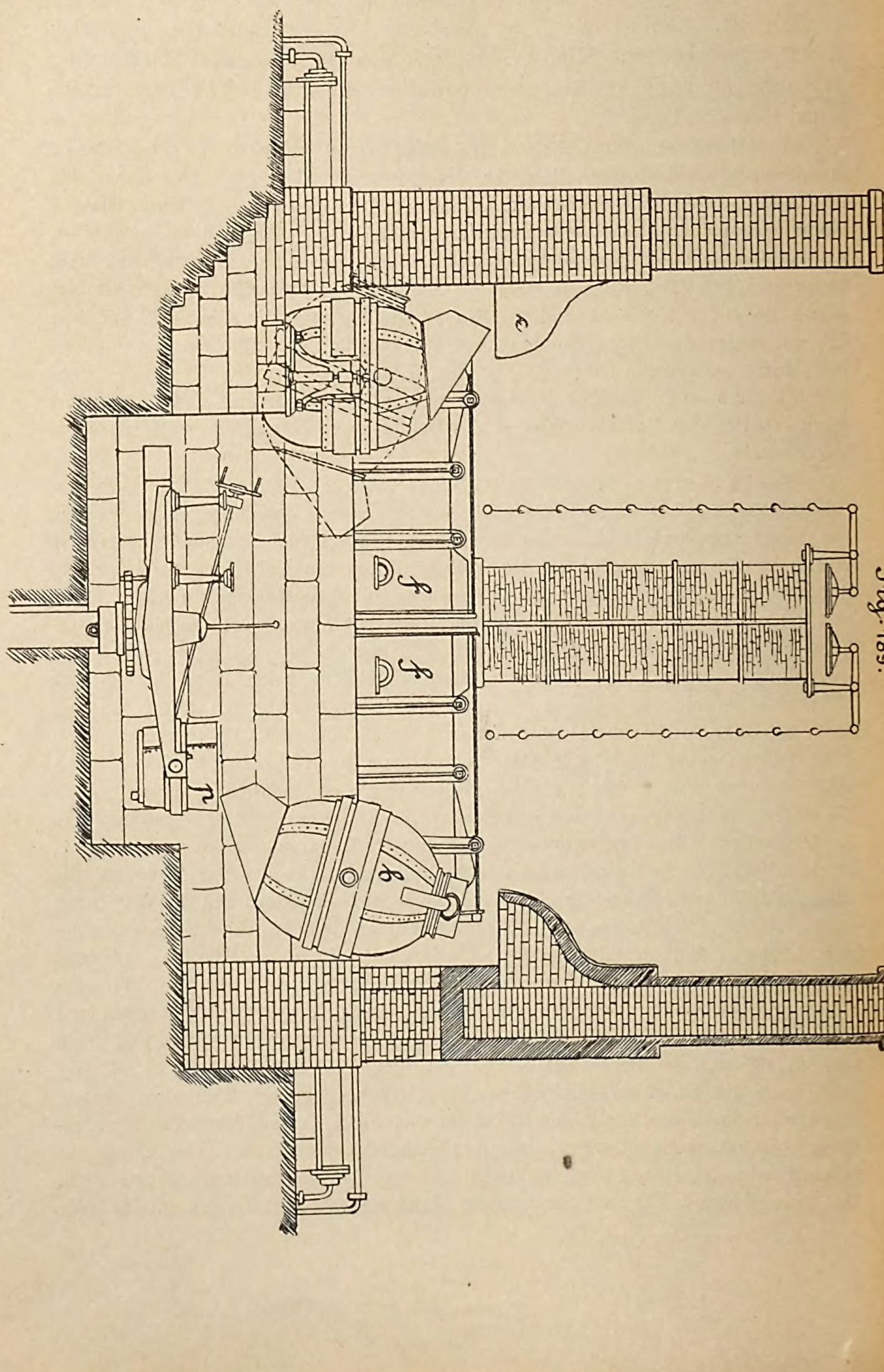


Fig. 189.

kohlen, wenn man, wie meist beabsichtigt, Flufsstahl darstellen will. Nachdem im Interesse einer guten Mischung noch einige Zeit geblasen worden ist, entleert man den Inhalt der Birne in die Giefspfanne p.

Das basische Verfahren verläuft im allgemeinen in ähnlicher Weise wie der saure Bessemerprozefs. Vor dem Einlassen des Roheisens mit 1,5—3 % Phosphor wird gebrannter Kalk (14—16 % vom Gewichte des Roheiseneinsatzes) in die Birne gegeben. Nachdem das Gebläse angelassen, beginnt, da Silicium in dem zu verarbeitenden Roheisen immer in geringeren Mengen vorhanden ist, sogleich die Verbrennung des Kohlenstoffs. Nach Beendigung der Koch- und Gaarperiode aber ist beinahe sämtlicher Phosphor im Eisen noch vorhanden; es folgt daher ein weiteres Blasen, die Entphosphorungsperiode, in welcher der Phosphor zu Phosphorsäure oxydiert wird und in Eisenphosphat übergeht, welches sich mit dem Ätzkalk in Kalkphosphat und Eisenoxydul umsetzt. In 4—5 Min. ist die Entphosphorung zu Ende, die Birne wird gekippt, die phosphorsäurereiche Schlacke in eiserne Wagen abgegossen und darnach der Spiegeleisenzusatz gegeben.

Der Abgang an Eisen beläuft sich beim Bessemern auf 10—16 %. Das Spektroskop giebt ein Mittel an die Hand, den Verlauf des Bessemerprozesses durch Beobachtung der Flamme mit ihrem zu- und abnehmenden Kohlenoxydgasgehalte zu beurteilen; auch durch Schöpfproben überzeugt man sich von der jeweiligen Beschaffenheit des Eisens.

Der Bessemerprozefs ist aufserordentlich leistungsfähig. 10000 kg Roheisen können binnen 20 Minuten in schmiedbares Eisen umgewandelt werden, was beim Puddelprozefs 3 Tage in Anspruch nimmt. Das Bessemereisen bildet das Hauptmaterial für die Herstellung von Eisenbahnschienen, deren im Jahre 1890 4300000 Tonnen erzeugt worden sind, davon 4254000 Tonnen aus Flufseisen und nur 46000 Tonnen aus Schweifseisen.

Ueber die Verwendung der beim basischen Prozefs fallenden (Thomas-) Schlacke, 1891 711200 Tonnen mit etwa 36 % Kalkphosphat, s. S. 150.

b) Der Martinprozefs.

Bei diesem wird Flufseisen durch Zusammenschmelzen von Roh- und schmiedbarem Eisen auf dem Herde eines Flammofens dargestellt. Erst durch die Erfindung der Regenerativfeuerung (Siemens) ist diese Art der Flufseisenerzeugung, welche zuerst von den Gebrüdern Martin 1865 ausgeführt ward, möglich geworden.

Der Martinofen ist ein Herdflammofen mit Regenerativfeuerung für 2 bis 25 Tonnen, in der Regel für 8 Tonnen Einsatz; sein muldenförmiger Herd mufs aus feuerfestem Materiale hergestellt sein. Auf eiserne Bodenplatten kommt eine Lage feuerfester Ziegel, auf welchen dann die eigentliche Herdsohle ruht; dieselbe besteht entweder aus sehr kieselsäurereichen (thonigem Quarzsand) oder, wenn eine Entphosphorung beabsichtigt ist, aus basischen Körpern (gebranntem, mit Teer versetztem Dolomit). Ist das Roheisen auf dem Herde eingeschmolzen, so setzt man allmählich, unter beständigem Rühren, das schmiedbare Eisen nach.

Man verwendet von diesem Abfälle aller Art (auf deren Verarbeitung es bei diesem Prozesse gerade abgesehen ist), wie die Enden von Eisenbahnschienen, alte Eisenbahnschienen, Rohschienen u. s. w. Das Mengenverhältnis von Roheisen und schmiedbarem Eisen ist wechselnd, je nach der Zusammensetzung beider und der chemischen Beschaffenheit des darzustellenden Eisens; der Roheiseneinsatz steigt von 10 bis auf 60 % des ganzen Einsatzes. Bei phosphorhaltigem Roheisen giebt man einen Kalkzuschlag. Die Oxydation der in dem Roheisen enthaltenen fremden Körper, Kohlenstoff, Silicium, Mangan, geschieht durch die Flammengase; ein Zusatz von reinem Eisenerze (Roteisenstein), wie er von Siemens vorgeschlagen wurde, beschleunigt die Verbrennung der ersterwähnten Körper. Ist alles eingesetzte Eisen geschmolzen, so nimmt man eine Schöpfprobe und beurteilt nach derselben, ob das Eisen die gewünschte Beschaffenheit, insbesondere den erforderlichen Kohlenstoffgehalt aufweist. Ist dies der Fall, so wird schliefslich noch ein Zusatz von Eisenmangan gegeben, aus dem beim Bessemern angegebenen Grunde.

Ein Einsatz braucht im Martinofen 8—10 St. zu seiner Verarbeitung; der Abgang beträgt in der Regel 4—6 %, bei Zusatz von Erzen mehr, da dann ein grofser Teil des Eisengehaltes der letzteren in die Schlacke geht.

Das kohlenstoffreichere Martineisen wird zur Herstellung von gegossenen Gegenständen, z. B. Rädern benutzt (Stahlgufs), auch Schienen werden daraus gefertigt; das kohlenstoffärmere, weichere Metall wird häufig an Stelle des Puddeleisens verwendet, wenn gröfsere Festigkeit, nicht aber Schweifsbarkeit verlangt wird.

c) Die Darstellung des Tiegelgufsstahles.

Tiegelgufsstahl ward bereits in der Mitte des vorigen Jahrhunderts dargestellt und ist somit die älteste aller Flufsstahlsorten. Er bildet das wertvollste Erzeugnis des Eisenhüttenbetriebes und wird jetzt nicht allein, wie früher, zur Werkzeugdarstellung, sondern auch, nachdem Krupp die Erzeugung grofser Gufsstahlblöcke gelungen ist, zur Herstellung von Kanonen, Glocken etc. benutzt.

Der Tiegelgufsstahl wird durch Umschmelzen von Rohstahl (insbesondere Schweifsstahl, seltener Cementstahl) für sich oder unter Umständen mit andern Eisensorten im Tiegel erhalten; zur Erlangung sehr harter Stahlsorten giebt man einen Zusatz einer Eisenchrom- oder Eisenwolframlegierung. Die zum Schmelzen erforderlichen Tiegel werden aus feuerfestem Thon mit Graphit hergestellt; als Schmelzöfen stehen mit Koks geheizte Tiegelschachtöfen (bei Kleinbetrieb) oder Flammöfen mit Siemensfeuerung in Anwendung. Die dem Schweifsstahle beigemengte Schlacke begiebt sich beim Schmelzen an die Oberfläche des Metallbades.

Der Damaszener- oder Damaststahl, auch eine Art Tiegelgufsstahl, wird in Indien dargestellt, indem man kleine Stücke reinen Renneisens mit Holzkohlen in Tiegeln stark erhitzt; das Produkt zeigt beim Ätzen mit Säuren Damaszierung, d. h. unregelmäfsige Figuren, welche beim Beizen infolge

des verschiedenen Kohlenstoffgehaltes dieses Stahles an den verschiedenen Stellen entstehen.

III. Nebenarten des schmiedbaren Eisens.

a) Cementstahl. Derselbe entsteht, wenn man weiches, kohlenstoffarmes Schmiedeeisen andauernd mit Holzkohle glüht. Man verwendet zu seiner Darstellung Schweifseisenstäbe, welche man schichtenweise zwischen Holzkohlenpulver in gemauerte Kästen (8—14 Tonnen fassend) einlegt. Die Kisten befinden sich eingemauert in einem Ofen, der meist mit direkter Feuerung betrieben wird. Nach dem Anfeuern auf helle Rotglut wird der Ofen etwa 7—9 Tage in dieser Temperatur erhalten. Während dieser Zeit wandert Kohlenstoff in das Eisen ein, es wird härtbar, verwandelt sich in Stahl. Durch Herausnehmen einer Probestange überzeugt man sich vom Stande der Kohlung; ist diese weit genug fortgeschritten, so läfst man den Ofen allmählich 5—7 Tage abkühlen und entnimmt dann den Kästen die Stäbe. Der auf diese Weise erhaltene rohe Cementstahl ist hinsichtlich seines Kohlenstoffgehaltes ungleich zusammengesetzt; man verarbeitet ihn daher entweder auf Tiegelgufsstahl oder packetiert ihn, indem man eine Anzahl von Stäben zu einer Garbe vereinigt, welche man schweifst und ausreckt; der Cementstahl ist dadurch in Gärbstahl übergegangen.

b) Schmiedbarer Gufs. Glüht man Roheisen im stark erhitzten (nicht schmelzenden) Zustande mit Oxydationsmitteln, so entsteht, da der gebundene Kohlenstoff verbrennt, schmiedbares Eisen. Es ist dieser Prozefs, das Glühfrischen, sonach gewissermafsen die Umkehrung der Cementation. Gewöhnlich werden aus Weifseisen dargestellte Gufswaren, um sie fester und zäher zu machen, dem Glühfrischen unterworfen; daher die Bezeichnung schmiedbarer Gufs für das Enderzeugnis. Graues Roheisen kann auf diese Weise nicht in schmiedbares Eisen übergeführt werden, da sein Graphitgehalt nur an den Stellen unmittelbarer Berührung mit dem Glühmittel verbrennen würde. Als Glühmittel dienen eisenoxydreiche Erze in gepulvertem Zustande. Die zum Glühen benutzten Öfen heifsen Temperöfen; in ihnen befinden sich gemauerte Behälter zur Aufnahme der Gufsstücke; die letzteren werden, ohne sich und die Wände der Behälter zu berühren. in das Glühmittel eingebettet. Das Erhitzen der Öfen bei heller Rotglut soll etwa 3 Tage währen, das Anfeuern auf diese Temperatur nimmt 2 Tage in Anspruch, ebenso lange das Abkühlen. Kleinere Gufsstücke glüht man in eisernen Töpfen. Dem Glühfrischen ausgesetztes stahlartiges Eisen, welches man beim Zusammenschmelzen von Roh- und schmiedbarem Eisen im Cupolofen erhält, heifst nach der Entkohlung Temperstahl.

Blei.

Das Blei war schon den Alten (Israeliten, Griechen und Römern) bekannt; die Umgebung von Laurion lieferte den Griechen reiches Material zur Blei- und auch Silbergewinnung, während Spanien die Römer mit Blei versorgte. In neuester Zeit ist die Bleiproduktion, be-

sonders infolge der Einführung der vervollkommneten Schmelz-(Hoch-) öfen mehr und mehr gestiegen. Nordamerika (die Vereinigten Staaten) hat den gröfsten Anteil daran; dann folgen Spanien, Deutschland und England. Der Preis des Bleies ist gegen früher beträchtlich gesunken und beträgt jetzt (Okt. 1892) 26—29 Mk. für 100 kg.

Die Weltproduktion betrug 1891 480000 Tonnen. Davon lieferten

die Vereinigten Staaten	186400	„
Spanien	163800	„
Deutschland	98191	„

Eigenschaften und Verwendung: Das Blei besitzt eine bläulichgraue Farbe und auf frischer Schnittfläche starken Metallglanz, welcher an der Luft bald verschwindet wegen der Bildung eines Überzuges von Bleisuboxyd bez. bas. kohlens. Blei. Spez. Gewicht 11,37, Schmelzpunkt 334°. Bei höherer Temperatur flüchtig, die Dämpfe giftig. Es ist sehr weich und dehnbar, so dafs es sich zu dünnen Platten auswalzen, nicht aber, wegen geringer Zugfestigkeit, zu Draht ausziehen läfst. Verunreinigung durch andere Metalle beeinträchtigt die Weichheit. Fast unlöslich in Schwefel- und Salzsäure, leicht löslich in Salpetersäure.

Das Blei ist in Form von Blech und Röhren unentbehrlich für die Gewinnung von Schwefelsäure und Sulfaten (Schwefelsäurekammern). In Legierung mit Antimon und Zinn, wodurch das Blei härter wird, dient es als Lagermetall (z. B. 60 T. Blei, 20 Antimon und 20 Zinn) und als Letternmetall (z. B. 60 Blei, 25 Antimon, 15 Zinn); in Verbindung mit 0,2—0,35 % Arsen hingegen wird das Blei zur Darstellung von Flintenschrot benutzt. Seine grofse Verwandtschaft zu den Edelmetallen bedingt die ausgedehnte Verwendung bei der Gewinnung von Silber und Gold; endlich dient es als Material für die Darstellung vieler Bleisalze: Bleiweifs, Bleizucker, Mennige, Bleichromat u. s. w.

Bleierze. Die Hauptmenge des produzierten Bleies wird aus Bleiglanz (PbS mit 86,57 % Pb in reinem Zustande) gewonnen. Derselbe enthält stets Silber (Spuren bis mehrere Prozente, häufig 0,07—0,1 %), so dafs mit der Gewinnung von Blei in der Regel eine solche von Silber verbunden ist. Von geringerer Bedeutung sind: Weifsbleierz ($PbCO_3$ mit 77,5 % Pb), Anglesit ($PbSO_4$ mit 68,3 % Pb), Pyromorphit ($3Pb_3P_2O_8 + PbCl_2$ mit 69,6 % Pb) und einige andere seltenere Bleierze. Auch die bei manchen Prozessen fallende Bleiglätte (PbO) gelangt unter Umständen wieder zur Verhüttung.

Bei der Gewinnung des Bleies stehen fast nur trockene Prozesse in Anwendung, durch welche das relativ geringwertige Metall bequemer und billiger als auf nassem Wege ausgebracht wird; und zwar lassen sich bei der Verhüttung des wichtigsten Bleierzes, des Bleiglanzes, drei Methoden unterscheiden: Die Röstreaktions-, die Röstreduktions- und die Niederschlagsarbeit, welche zuweilen miteinander kombiniert werden. Alle diese Methoden ergeben zunächst ein unreines

Blei, Werkblei genannt, welches noch verschiedenen Reinigungsprozessen überwiesen werden mufs.

Röstreaktionsarbeit. Wird Bleiglanz durch ein oxydierendes Rösten (Röstperiode) so weit geröstet, dafs neben gebildetem Bleisulfate noch unzersetzter Bleiglanz vorhanden, und läfst man dann bei gesteigerter Temperatur Bleisulfat bez. Bleioxyd und Bleiglanz nach innigem Durchrühren auf einander wirken (Reaktions-, Rühr-Periode), so erfolgt unter Verflüchtigung von schwefliger Säure metallisches Blei:

$$PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2$$
$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2.$$

Diese Arbeit erfordert sehr reine, besonders kieselsäurefreie und an anderen Schwefelmetallen arme Bleiglanze. Das Vorhandensein von mehr als 4 % SiO_2 giebt beim Rösten Veranlassung zur Bildung von leicht schmelzbarem Bleisilikat, welches das Röstgut mit einer Hülle überzieht und in der Reaktionsperiode auf das noch unzersetzte Schwefelblei nur unvollständig einwirkt; beigemengte Schwefelmetalle verunreinigen das Blei und verursachen ein niedrigeres Bleiausbringen (wegen der Bildung von Stein, welcher viel Blei aufnimmt).

Die Ausführung des Prozesses erfolgt seltener in Herdöfen, meist in Flammöfen; erstere gestatten die Verwendung geringwertigen Brennmateriales, arbeiten jedoch mit beträchtlichen Bleiverlusten und ermöglichen nur eine kleine Produktion. Beim Flammofenbetriebe lassen sich verschiedene Verfahren unterscheiden.

Bei dem Kärntner Prozefs werden kleine Chargen langsam, bei niedriger Temperatur geröstet; auch die Reaktionsperiode verläuft bei nicht zu hoher Hitze. Es erfolgt zwar ein sehr reines Blei, doch ist das Ausbringen nicht grofs und der Brennstoffaufwand bedeutend. Durch die Arbeitsthür des rotglühenden Ofens werden auf den muldenförmigen, geneigten, nach der Arbeitsöffnung zu sich verengenden Herd etwa 200 kg Bleierz (mit 67—75 % Pb) gebracht und ausgebreitet; nach 3stündigem Rösten wird stärker gefeuert und beständig gerührt, wobei nun Blei auszufliefsen beginnt (in vorgestellte Formen). Hat der Bleiausflufs (nach 5—6 St.) aufgehört, so werden glühende Kohlen in das Schmelzgut gemengt, aus welchem bei stärkerem Feuer das noch vorhandene Blei reduziert wird (Prefsperiode).

Der eine grofse Produktion anstrebende englische Prozefs arbeitet mit grofsen Chargen, welche auf Kosten von bedeutenderen Bleiverlusten bei höherer Temperatur abwechselnd geröstet und gerührt werden. Der muldenförmig vertiefte Herd mit 3 Arbeitsöffnungen auf jeder Seite wird durch den Aufgebetrichter mit 1100 kg Erz beschickt, welches bei rasch gesteigerter Hitze unter anfänglich häufigem Wenden 1½ Stunde geröstet wird; nach Verlauf dieser Zeit feuert man bei geschlossenen Thüren stärker, worauf die Bleiausscheidung ihren Anfang nimmt und etwa ½ St. währt. Man läfst hierauf die Temperatur zurückgehen, mengt in die halbgeschmolzenen Massen Kalk (um ein vollständiges Schmelzen zu vermeiden), röstet wieder, macht eine zweite Reaktion und schliefs-

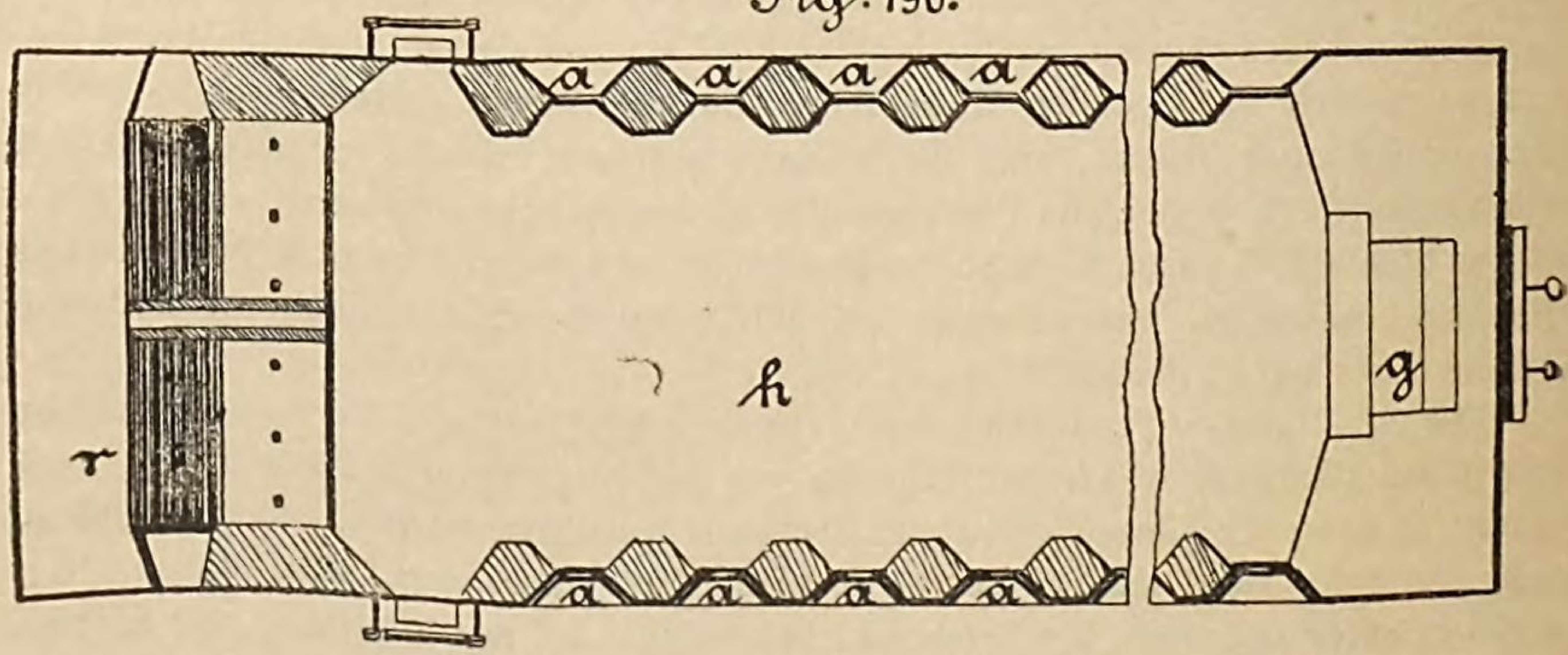
lich noch eine dritte. Nach dem Abstechen des noch auf dem Herde verbliebenen Bleies werden die Schlacken (mit etwa 55 % Blei), welche in kleinen Herdöfen zu Gute gemacht werden, herausgezogen.

Der Tarnowitzer Prozefs verbindet eine grofse Produktion mit verhältnismäfsig geringen Bleiverlusten in der Weise, dafs grofse Chargen (3000 bis 4000 kg Erz) bei niedriger Temperatur langsam verarbeitet werden; unter Vermeidung der Prefsperiode bringt man etwa nur die Hälfte des Bleies im Flammofen aus und verarbeitet die sehr bleireichen Rückstände (40—50 % Pb enthaltend) in Schachtöfen.

Röstreduktionsarbeit. Für diese Arbeit eignen sich alle Bleierze; doch wird sie in der Regel nur für Bleiglanze mit hohem Gehalte an Kieselsäure und fremden Schwefelmetallen angewandt. Die Erze werden zunächst geröstet, wodurch man die Schwefelmetalle in Oxyde überführen, Arsen verflüchtigen und das Erz durch Sintern in eine Form bringen will, welche sich für das darauffolgende Schmelzen im Schachtofen eignet (Stückform). Liegen kupferfreie Erze vor, so ist eine vollständige Entfernung des Schwefels beim Rösten zu empfehlen. Zu dem Ende schlägt man, sofern das Erz nicht genug Kieselsäure enthält, Quarz zu, welcher auf beim Rösten gebildete Sulfate, namentlich auf das in Glühhitze nicht zersetzbare Bleisulfat derart einwirkt, dafs sich unter Verflüchtigung von Schwefelsäureanhydrid Bleisilikat bildet. Bei kupferhaltigem Erze treibt man die Röstung nur so weit, dafs man im Röstgute genug Schwefel behält, um den gröfsten Teil des Kupfers beim darauffolgenden Schachtofenschmelzen in einem Steine ansammeln zu können.

Die Röstung erfolgt neuerdings vorwiegend in Flammöfen mit langem (10—13 m) Herde, sogenannten Fortschaufelungsöfen (Fig. 190, h = Herd,

Fig. 190.

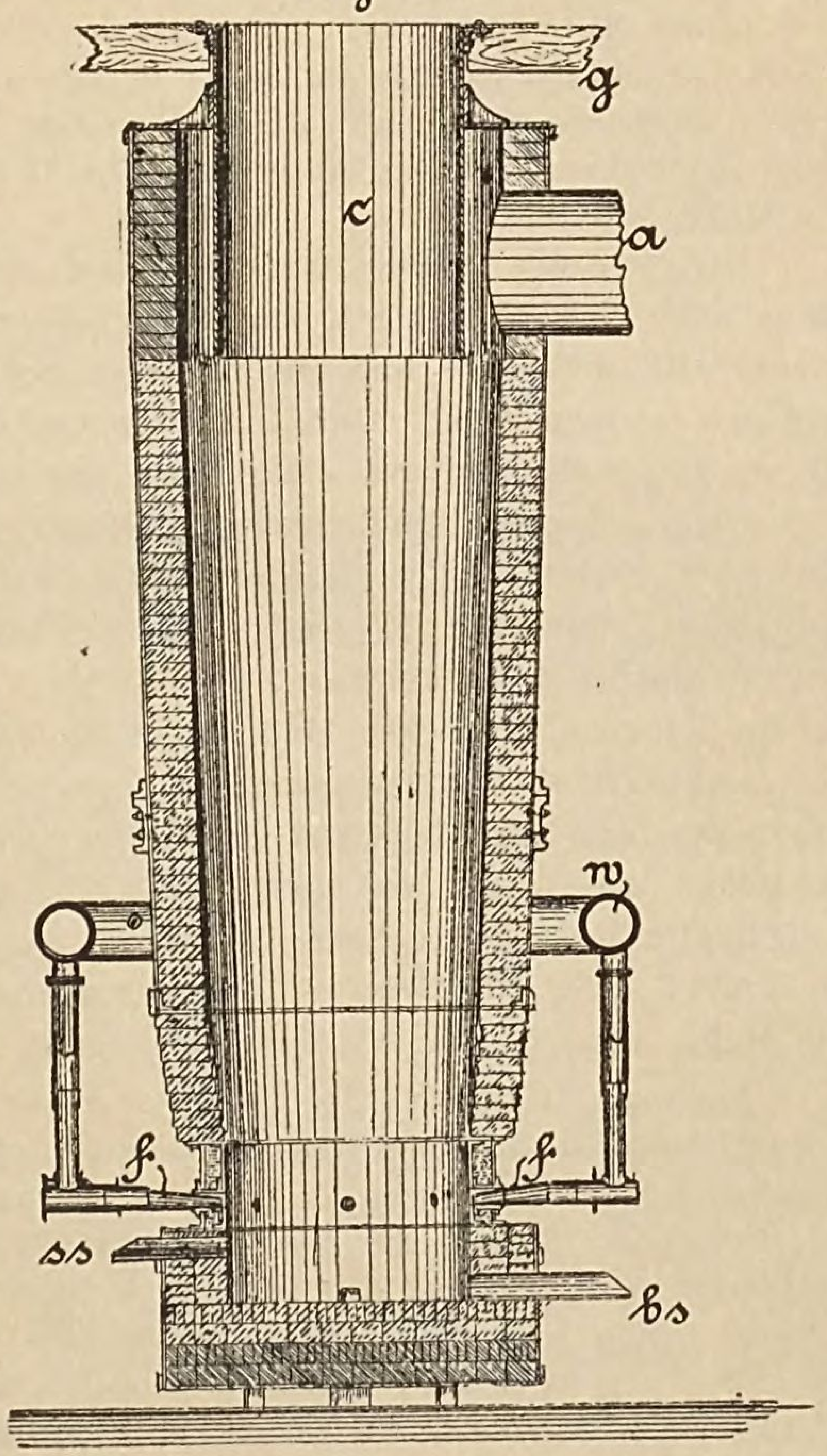


a = Arbeitsöffnungen, r = Rost, g = Abzug für die Feuergase), in denen man das Erz auf den von der Feuerung am weitesten entfernten Teil aufgiebt und dann unter beständigem Durcharbeiten (Krählen) nach der Feuerbrücke zu fortschaufelt, wo das Röstgut zusammensintert und in eiserne Hunde abgestochen wird. In

Freiberg werden Röstbeschickungen von 2000—3000 MCtr. zusammengestellt mit einem Durchschnittsgehalte von 15—20% Pb und 0,1% Ag. Die Fortschaufelungsöfen sind zur Gewinnung des beim Rösten entstehenden Flugstaubes, der z. B. 0,01—0,02% Ag, 10—25% Pb, 40—50% As_2O_3 enthält, mit ausgedehnten Flugstaubkondensationsanlagen verbunden.

Das geröstete und in grobe Stücke geschlagene Erz wird mit passenden Zuschlägen bei nicht zu hoher Temperatur im Hochofen mit Koks geschmolzen, wobei sich beim Rösten gebildetes Bleioxyd, Bleisulfat und Bleisilikat zu Blei reduzieren, schwerer reduzierbare Metalle und erdige Bestandteile verschlacken, vorhandenes Kupfer aber mit Blei und Eisen einen Stein bildet (Bleistein). Als verschlackende Zuschläge werden sehr oft Schlacken von der eigenen Arbeit angewendet; zur Zerlegung noch unzersetzten Schwefelbleies und des Bleisilikates (welches durch Kohle allein eine nur unvollständige Zersetzung erfährt) dienen geröstete Kiese oder Eisenfrischschlacken. Häufig schlägt man, um das Bleiausbringen zu vergröfsern, wohl auch bleireiche, oxydierte Hüttenprodukte zu (bleiische Vorschläge).

Fig. 191.



Das reduzierend-solvierende Schmelzen wird fast ausschliefslich in Gebläseschachtöfen vorgenommen, von welchen die Pilz'schen die jetzt gebräuchlichsten und vorteilhaftesten sind. (Fig. 191, g = Gicht, c = Füllcylinder, a = Abzugsöffnung für die Gichtgase, w = Windleitung, f = Formen, ss = Schlackenstich, bs = Bleistich). Diese Öfen besitzen einen cylindrischen, nach oben hin sich etwas erweiternden Schacht, haben 8—10 wassergekühlte Formen, sind als Tiegelöfen zugestellt und werden mit kaltem Winde betrieben.

Ein neu erbauter Ofen wird 10—14 Tage durch leicht brennbare Materialien vorgewärmt; dann füllt man den Ofen mit Reifsig, giebt darüber eine

Schicht Koks und zündet an. Glühen die Koks vor den Formen, so giebt man an der Gicht eine kleine Charge (Erz, Zuschläge, dazu verhältnismäfsig viel Koks) auf und geht nach und nach zum regelmäfsigen Betriebe über. Bei einem solchen werden z. B. in Freiberg täglich 330 MCtr. geröstete Bleierzbeschickung, 20 MCtr. geröstete Stuffkiese, 20 MCtr. glättartiger Abstrich (in der Hauptsache Bleioxyd), 375 MCtr. Bleischlacken von der eignen Arbeit, 70 MCtr. Koks durchgeschmolzen. Es schmilzt hiernach 1 Teil Koks 10—11 Teile Beschickung.

Die Beschickung wird an der Gicht in immer gleich grofsen Mengen aufgegeben, so zwar, dafs man Erz und Zuschläge aufsen, die Koks in die Mitte schüttet.

Die gebildete Schlacke fliefst ununterbrochen abwechselnd durch die beiden Schlackenrinnen in gufseiserne Schlackentöpfe ab; das reduzierte Blei samt dem Steine und etwa gebildeter Speise (bei Anwesenheit von As, Co und Ni im Erze) wird täglich 3—4 mal in eiserne, fahrbare Herde abgestochen, in welchen sich Blei, Speise und Stein nach ihrem spez. Gewichte absetzen: unten Blei, in der Mitte Speise, oben Stein. Ist der Bleistein erstarrt, so wird er als Scheibe vermittelst Krahnes an einem in den noch flüssigen Stein gesteckten Haken abgehoben, dann das noch geschmolzene Blei in Formen gekellt. Die obige Beschickung gab ein Ausbringen von 52 MCtr. Blei, 19,5 MCtr. Stein, 700 MCtr. Schlacke.

Der Bleistein (Sulfid von Blei, Eisen und Kupfer) wird geröstet in Kilns oder Schüttöfen (SO_2 zur Schwefelsäuredarstellung) und darnach wieder mit noch blei- und silberhaltigen Schlacken und bleiischen Vorschlägen verschmolzen. Durch hierbei stattfindende Verschlackung des Eisens und Reduktion des Bleies wird der nun fallende Stein blei- und eisenärmer, hingegen kupferreicher. Wiederholt man diesen Prozefs noch ein oder nach Befinden mehrere Male, so erhält man endlich einen Kupferstein mit über 30—40 % Cu, welcher auf Kupfer bez. Kupfervitriol verarbeitet werden kann. (S. Kupfer.) Die bei der Röstreduktionsarbeit fallenden Schlacken sind häufig zu silber- und bleireich, als dafs sie direkt abgesetzt werden könnten; man verschmilzt sie daher für sich unter Zuschlag von bleiischen Produkten (welche die Entsilberung der Schlacken befördern) und geröstetem Bleistein (zur gleichzeitigen Erzeugung kupferreicherer Steine) so lange, bis sie höchstens noch 0,0015 % Ag und 1—2 % Pb enthalten. Die armen Schlacken stürzt man über die Halde oder benützt sie zur Darstellung von Ziegeln.

Niederschlagsarbeit. Bei dieser Arbeit werden die rohen, von fremden Schwefelmetallen thunlichst freien Erze mit eisenhaltigen Niederschlagsmitteln und solvierenden Substanzen im Hochofen niedergeschmolzen, wobei unter Verschlackung der Gangart Blei aus dem Schwefelblei durch Eisen metallisch abgeschieden wird, während sich letzteres in einem stark bleihaltigen Steine ansammelt. $PbS + Fe = Pb + FeS$. Metallisches Eisen ist als Niederschlagsmaterial zu teuer, weshalb man statt desselben an Eisenoxyd reiche Zuschläge: Eisensteine, Kiesabbrände, mit Vorliebe aber gerösteten Bleistein derselben Arbeit

oder stark basische, eisenoxydreiche Schlacken verwendet, aus denen bei dem Schachtofenschmelzen zunächst metallisches Eisen abgeschieden wird. Da die Zerlegung von Schwefelblei durch Eisen erst bei hoher Temperatur erfolgt, so erfordert dieser Prozefs, bei nicht unerheblichen Metallverlusten durch Verflüchtigung, viel Brennmaterial, was in Verbindung mit dem grofsen Steinfall, welcher umfangreiche Nacharbeiten verlangt, dazu geführt hat, dafs die Niederschlagsarbeit mehr und mehr durch die Röstreduktionsarbeit verdrängt wird und nur noch vereinzelt in Anwendung steht, z. B. am Oberharz. Die dazu verwendeten Öfen sind dieselben wie bei der Röstreduktionsarbeit, haben jedoch mit Rücksicht auf die eisenreiche Beschickung meist Sumpfofenzustellung, welche ein bequemes Forträumen etwa gebildeter Ansätze von der Ofensohle gestattet. Die Schlacke fliefst kontinuierlich über den Rand des Vorherdes ab, während Werkblei und Stein, sobald der Ofensumpf damit angefüllt ist, gemeinschaftlich in einen vor dem Ofen befindlichen Stechherd abgelassen werden. Der oft kupferhaltige Bleistein wird, wie oben angegeben, zunächst wieder als Niederschlagsmittel der rohen Erze so oft verwendet, bis sein Kupfergehalt auf etwa 14 % gestiegen ist. Der jetzt erhaltene Stein wird dann auf Kupferstein mit 35—40 % Cu verschmolzen. (Weitere Verarbeitung s. Kupfer.)

Die Zugutemachung oxydierter Bleierze und oxydierter Hüttenprodukte (Bleiglätte, Abstrich) geschieht sowohl in Schacht-, als auch in Flammöfen durch ein reduzierend-solvierendes Schmelzen mit passenden, die Verschlackung der fremden Beimengungen veranlassenden Zuschlägen.

Raffination des Werkbleies. Die bei den besprochenen Arbeiten fallenden Werkbleie sind in der Regel silberhaltig und sehr oft verunreinigt durch andere Metalle (Cu, Bi, As, Sb u. a.), von welchen sie durch besondere Reinigungsarbeiten zur Verbesserung ihrer Qualität befreit werden müssen. Die Trennung des Silbers vom Blei, durch welche erst das eigentliche Armblei erhalten wird, gelangt beim Silber zur Besprechung; häufig genügen diese Bleientsilberungsprozesse allein schon zur Raffination minder unreiner Bleisorten.

Ein Kupfergehalt läfst sich beinahe völlig durch langsames Einschmelzen des Bleies, durch Saigern, in Flammöfen mit geneigter Sohle und einem sich an die letztere anschliefsenden Sumpf (halb kugelförmige Vertiefung) entfernen. Sogen. Saigerdörner, eine Legierung von Kupfer und Blei, strengflüssiger als Blei für sich allein, bleiben auf dem Herde zurück, während das ausgesaigerte Blei sich im Sumpfe ansammelt und aus demselben abgelassen wird. Die Saigerdörner nehmen überdies fast den ganzen Schwefelgehalt des Werkbleies, sowie nahezu alles Nickel und Kobalt in Verbindung mit einem Teile des im Blei enthaltenen Arsens auf. Auch durch Einrühren von metallischem Zink in geschmolzenes Werkblei (s. Zinkentsilberung) kann das Blei vom Kupfer befreit werden, indem sich auf dem Bleibade eine Zinkkupferlegierung bildet, welche mit durchlöcherter Kelle abgehoben wird. Zink, Eisen und Nickel werden durch Polen mit Wasserdampf oxydiert und damit beseitigt, bei

welcher Arbeit man in das in gröſseren guſseisernen Kesseln (150 MCtr. fassend) befindliche Blei Wasserdampf einleitet. Minder kräftig als das Wasserdampfpolen wirkt das Polen mit grünen Holzstangen, welche, in das Blei eingetaucht, Wasserdämpfe entweichen lassen. Zinn, Arsen und Antimon in gröſseren Mengen entfernt man zweckmäſsig durch ein anhaltendes oxydierendes Schmelzen; zu dem Zwecke wird über das während der Arbeit im geschmolzenen Zustande erhaltene Blei, welches sich auf dem vertieften Herde eines dem Treibherde ähnlichen (s. diesen unter Silber) Flammofens befindet, Luft geblasen, wobei sich der Reihe nach Zinnabstrich, Arsenabstrich und Antimonabstrich (Bleistannat, -arseniat, -antimoniat) bilden, welche abgezogen werden. Sobald reines Bleioxyd fällt, ist die Raffination beendet. (Zinn- und Antimonabstrich werden, nachdem sie entsilbert worden sind, auf Zinn- bez. Antimonblei durch ein reduzierendes Schmelzen, verarbeitet.)

Sehr schwer gelingt die Abscheidung von Wismut aus dem Blei; es geht mit dem Silber durch alle Arbeiten hindurch und wird erst bei der Trennung des Silbers vom Blei durch Abtreiben gewonnen. S. d.

Das Verfahren von Rösing, geschmolzenes Blei in einem mit basischen Ziegeln ausgefütterten, einer Bessemerbirne ähnlichen Apparate durch einen Luftstrom von seinen Verunreinigungen zu befreien, bez. das Blei vom Silber zu trennen, ist über das Stadium des Versuchs noch nicht hinaus, scheint jedoch Erfolg zu versprechen.

Der Keithprozeſs bezweckt gleichzeitig eine Entsilberung und Raffination des Werkbleies durch Elektrolyse, bewährt sich aber nicht sonderlich. Von Musselinsäcken umgebene Werkbleiplatten als Anoden werden in eine Lösung von Bleiacetat eingehängt. Der elektrische Strom bewirkt nun eine Wanderung des Bleies nach den als Kathoden dienenden Messingplatten, während das Silber mit den Verunreinigungen in den Musselinsäcken zurückbleibt.

Kupfer.

Schon vor der Bronzezeit fertigte der Mensch Geräte und Waffen aus Kupfer. Hauptfundort für dieses Metall war den Alten die Insel Cypern, welcher das Metall seinen Namen dankt.

Die Vereinigten Staaten stehen an der Spitze der Kupferproduktion, dann folgen Spanien, Chile und Preuſsen. Infolge der enormen Produktionssteigerung ist der Kupferpreis gewaltig herabgedrückt worden, von 235 Mk. im Jahre 1855 bis auf 101—108 Mk. Ende 1892 für 100 kg.

1888 betrug die Weltproduktion 275600 Tonnen; hieran beteiligten sich

die Vereinigten Staaten	mit	124200	Tonnen
Spanien	„	53900	„
Chile	„	19875	„
Deutschland, insbesondere Mansfeld	„	16250	„

Eigenschaften und Vewendung. Kupfer ist das einzige Metall von roter Farbe; trotz seiner grofsen Härte ist es sehr dehnbar und kann daher zu äufserst dünnen Blechen und Drähten verarbeitet werden. Schmelzpunkt 1090° (schmilzt mit meergrüner Farbe); flüchtig vor dem Knallgasgebläse. Spec. G. des Handelskupfers, welches immer bis 1,5 % Unreinigkeiten enthält, 8,2—8,5, des geschmiedeten 8,9. Bei heller Rotglut ist das Kupfer schweifsbar, dicht vor seinem Schmelzpunkte aber so spröde, dafs es sich pulvern läfst. Das Kupfer ist nicht gut giefsbar; es steigt beim Giefsen und zeigt darnach in gewalztem Zustande undichte, poröse Stellen, was sich auf die Absorption gewisser Gase (H, CO, Kohlenwasserstoffe und insbesondere SO_2) beim Schmelzen des Kupfers und Entlassen derselben bei neuem Schmelzen zurückführen läfst. Wird das Kupfer bis zur Rotglut erhitzt, so überzieht es sich mit einer dünnen Haut von Kupferoxydul bez. Kupferoxyd, dem sogen. Glühspan; an feuchter, namentlich kohlensäurereicher Luft bedeckt sich das Metall sehr bald mit basischem Carbonat. Löslich in Salpetersäure und konz. Schwefelsäure, in verdünnter Schwefelsäure nur bei Luftzutritt.

Die fremden Bestandteile, welche die verschiedenen Kupfersorten noch in geringer Menge aufweisen, beeinträchtigen im allgemeinen die Festigkeit und Geschmeidigkeit, sowie die elektrische Leitungsfähigkeit. Namentlich ruft schon ein ganz geringer Gehalt an Wismut Kalt- und Rotbruch hervor, wirkt also schädlich, wenn das Kupfer gewalzt werden soll. Dagegen äufsern Eisen und Antimon einen lange nicht so schädlichen Einflufs, als früher allgemein angenommen ward. Erfahrungsmäfsig schaden gewisse Metalle, wenn in regulinischer Form vorhanden, mehr, als wenn sie als Oxyde oder als Salze im Kupfer enthalten sind. So wirkt z. B. ein geringer Gehalt von Wismutantimoniat nicht nachteilig auf das Kupfer ein, derselbe ruft aber sofort Rotbruch hervor, wenn durch zu weit fortgesetztes Polen, Überpolen (s. Raffination des Kupfers) das vorerwähnte Salz eine Reduktion zu Wismut und Antimon erfahren hat. Ein Kupferoxydulgehalt wirkt oberhalb einer gewissen Grenze auf Kaltbruch und auch auf Rotbruch hin.

Wegen seiner vorzüglichen Eigenschaften findet das Kupfer in der Technik teils als solches, teils in Legierungen ausgedehnte und vielseitige Anwendung. Die Festigkeit, Dehnbarkeit, Widerstands- und Wärmeleitungsfähigkeit dieses Metalles ermöglichen die Verwendung in gewalztem oder gehämmertem Zustande zur Herstellung von grofsen Gefäfsen (Kesseln, Blasen, Pfannen, Kühlapparaten) für die chemische Fabrikthätigkeit, besonders die Alkohol-, Bier- und Zuckerfabrikation; weiterhin dient Kupferblech als Material für die Darstellung von Kochgeschirren, Schiffsbeschlag, Patronenhülsen. Die grofse Leitungsfähigkeit für den elektr. Strom bedingt die ausgedehnte Verwendung von Kupferdraht in der Telegraphie. Wegen seiner Fähigkeit, sich mit Metallen legieren zu lassen und dadurch giefsbar und härter zu werden, wird das

Kupfer, und zwar die weitaus bedeutendste Menge desselben, zur Darstellung wertvoller Legierungen verwendet. Solche sind namentlich die verschiedenen Bronzen: Geschützbronze (89—90 Cu, 10—11 Sn), Glockenbronze (77—80 Cu, 23—20 Sn), Kunstbronze für kunstgewerbliche Zwecke (80—90 Cu, 3—8 Sn, 1—10 Zn, 1—3 Pb), Münzenbronze (deutsche Kupfermünze 95 Cu, 4 Sn, 1 Zn), Maschinenbronze (74—90 Cu, 3—18 Sn, 2—10 Zn, manchmal noch 4—8 Blei), Phosphor-, Mangan-, Aluminiumbronze (90—95 Cu, 5—10 Al); Messing (60—81 Cu, 40—19 Zn) u. a.

Kupfererze: Gediegen Kupfer in grofsen Mengen am Lake Superior. Der Kupfersand (cubarilla) Südamerikas enthält durchschnittlich 60—90 % Cu. Das wichtigste Kupfererz ist der Kupferkies ($Cu_2S + Fe_2S_3$ mit 34,4 % Cu), zuweilen gold- und silberhaltig. Kupferglanz (Cu_2S mit 79,9 % Cu), Buntkupfererz ($3\,Cu_2S + Fe_2S_3$ mit 55,7 % Cu), Rotkupfererz (Cu_2O mit 88,8 % Cu), Malachit ($CuCO_3 + Cu(OH)_2$ mit 57,3 % Cu), Kupferlasur ($2\,CuCO_3 + Cu(OH)_2$ mit 55,1 % Cu), Kupferhaltiger Eisenkies mit wechselndem Cu-Gehalte (häufig 3—4 %). Von untergeordneter Bedeutung sind Bournonit, Fahlerze, Atacamit und andere Kupfersalze. Die in Mansfeld verhütteten Kupferschiefer sind bituminöse Mergelschiefer mit 2,5—3 % Cu (das Kupfer ist in Form von Schwefelmetallen vorhanden). Auch kupferhaltige Hüttenprodukte, ganz besonders Steine, welche bei der Bleiverhüttung fallen, werden auf Kupfer verarbeitet.

Je nach der Verbindungsform, in welcher das Kupfer in den zu verhüttenden Materialien sich befindet, und je nach der Art und Menge der fremden Beimengungen lassen sich zwei verschiedene Zugutemachungsmethoden unterscheiden. Erze (geschwefelte und oxydierte) mit hohem Kupfergehalte werden ausschliefslich auf trocknem, solche mit niedrigerem Gehalte dagegen meist auf nassem Wege verhüttet, da bei letzteren der Schmelzprozefs nicht gewinnbringend ist. Nasse Prozesse finden auch zur Abscheidung des Kupfers aus Hüttenprodukten mit Silber- und Goldgehalt ausgedehnte Anwendung. Die Elektrolyse hat bislang nur für die Raffination von Schwarzkupfer (oft verbunden mit Entsilberung desselben) grofse Bedeutung erlangt, hingegen noch nicht für die direkte Gewinnung des Kupfers aus Erzen. Die gröfste Menge Kupfer wird aus geschwefelten Erzen gewonnen.

Kupfergewinnung auf trockenem Wege. Man stellt zunächst ein unreines Kupfer, Schwarzkupfer (85—99 % Cu, dazu Pb, Fe, Zn, Co, Ni, Ag, Au, Sb, Sn, S) dar und entfernt dann die fremden Metalle durch Raffination.

Die Abscheidung des Kupfers aus geschwefelten Erzen mittels Niederschlagsarbeit wie beim Blei durch Eisen gelingt nicht, weil das Kupfer eine weit gröfsere Verwandtschaft zum Schwefel besitzt als das Eisen; andererseits kann man auch nicht durch Röstreduktions- und Röst-

reaktionsprozesse geschwefelte Erze direkt auf Kupfer verhütten, da mit dem Kupfer zugleich auch die fremden in den Erzen enthaltenen Schwermetalle reduziert und somit sehr unreine Schwarzkupfer erfolgen würden. Man verfährt vielmehr folgendermafsen: Das Erz wird nur unvollständig, soweit geröstet, dafs bei einer darauf folgenden reduzierend-solvierenden Schmelzung das Kupfer noch soviel Schwefel findet, um sich als Schwefelkupfer, in einem Steine, ansammeln zu können, welcher immer noch fremde Schwefelmetalle enthält. Erdige Gangarten und ein Teil der Schwermetalle gehen bei der Schmelzung in die Schlacke. Wiederholt man nun das Rösten und Schmelzen nach Umständen mehrere Male, so erhält man schliefslich einen ziemlich reinen, hochhaltigen Kupferstein, welcher geröstet und darnach auf Schwarzkupfer verschmolzen wird. Sind die Erze silber- und goldhaltig, so konzentrieren sich beide Metalle im Stein bez. Schwarzkupfer, aus welchem sie durch Entsilberungsprozesse gewonnen werden. Die Beseitigung der fremden Beimengungen geschieht partiell schon beim Rösten durch Verflüchtigung (Sb, As), andererseits beim Schmelzprozefs durch Verschlackung der durch die vorangegangene Röstung gebildeten, schwerer als Kupferoxyd reduzierbaren Metalloxyde. Die leichte, bei niederer Temperatur als die des Eisens erfolgende Reduktion des Kupferoxydes, sowie die grofse Affinität des Metalles zu Schwefel und die Gegenwart genügender Mengen von sich vor dem Kupfer verschlackenden Eisen verhüten bei dem Schmelzprozesse gröfsere Kupferverluste durch Übergang des letzteren in die Schlacke. Verhältnismäfsig leicht lassen sich Eisen, Zink und Blei beseitigen; schwieriger Nickel und Kobalt (wegen ihrer gröfseren Verwandtschaft zu Schwefel als zu Sauerstoff); am schwierigsten endlich beim Rösten noch nicht völlig verflüchtigtes Arsen und Antimon, mit welchem das Kupfer sich sehr leicht verbindet.

Je nachdem das Steinschmelzen im Flammofen oder Schachtofen vorgenommen wird, unterscheidet man den englischen Flammofen- und den deutschen Schachtofenbetrieb. Beide Prozesse lassen sich mit Vorteil auch kombinieren.

Schwarzkupfergewinnung im Schachtofen. Die zunächst erforderliche Röstung stückförmiger Schwefelerze erfolgt weniger in freien Haufen oder Stadeln, als vielmehr zum Zwecke der Gewinnung von schwefliger Säure, in Schachtöfen. Solche Schachtöfen sind Kiesbrenner (S. 48) und Kilns (Fig. 192, f = Fülltrichter, s = Schacht von parallelepipedischem Querschnitt, r = Rost, z = Abzug für die Röstgase, o = Ziehöffnung). Pulverförmige Erze werden seltener mit Hilfe von Thon oder Kalk zu gröfseren Stücken (Stöckeln) verkittet (eingebunden) und dann wie Stufferze, sondern direkt in Schlichform in geeigneten Öfen geröstet, z. B. im Gerstenhöfer'schen Schüttofen, in Malétra's Plattenofen (S. 49), in Fortschaufelungsöfen (oft mehrere Herde übereinander) und Muffelöfen. Bei dem Gerstenhöfer'schen Ofen (Fig. 193) rutschen

die Erze über dreiseitig prismatische Thonträger, welche alternierend unter einander in einem Ofenschachte s angebracht sind, von oben nach der unten befindlichen Ausziehöffnung; durch ein paar Walzen, zwischen welchen sich ein Schlitz befindet, wird das Erz in den Ofen befördert.

Fig. 192.

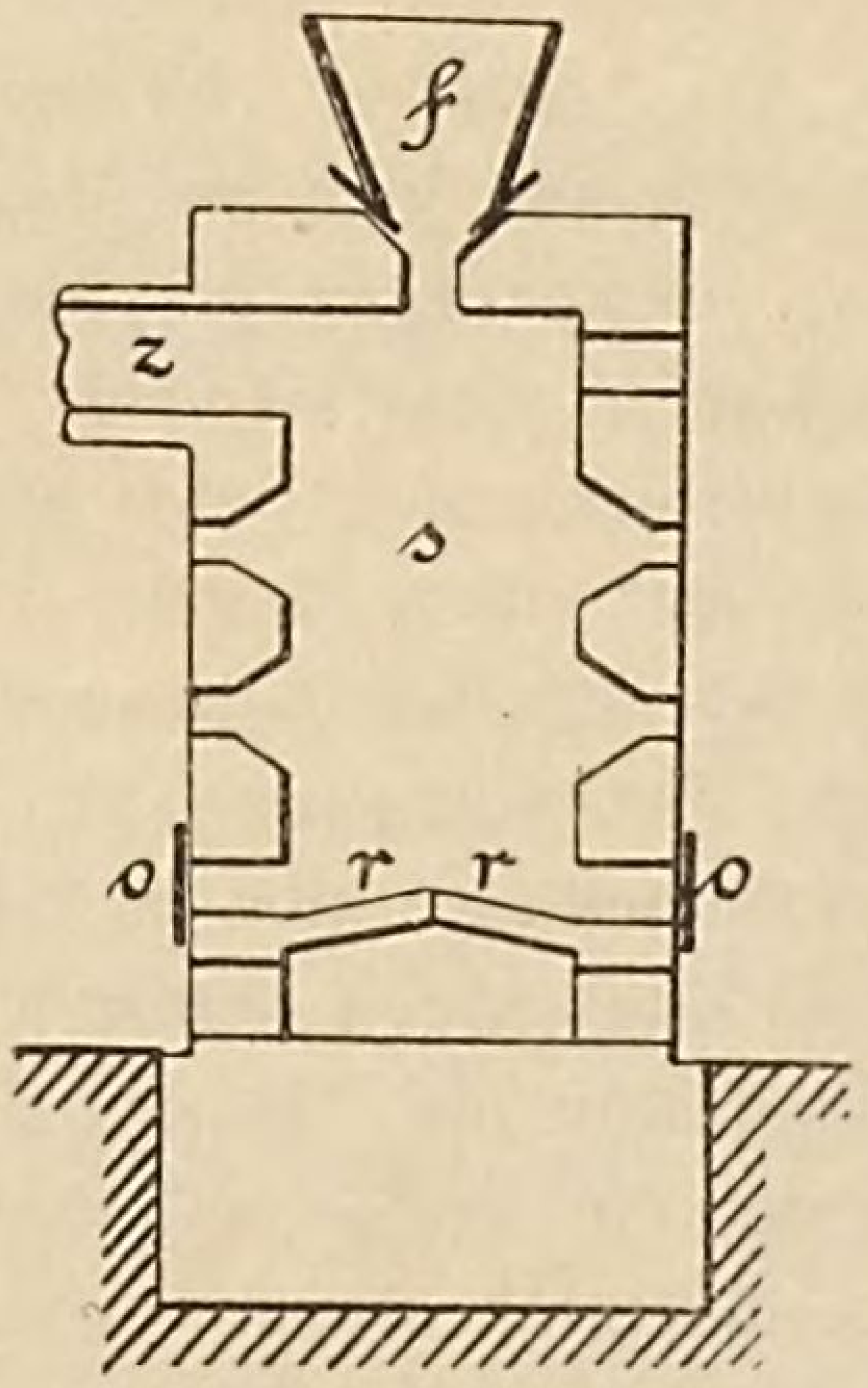
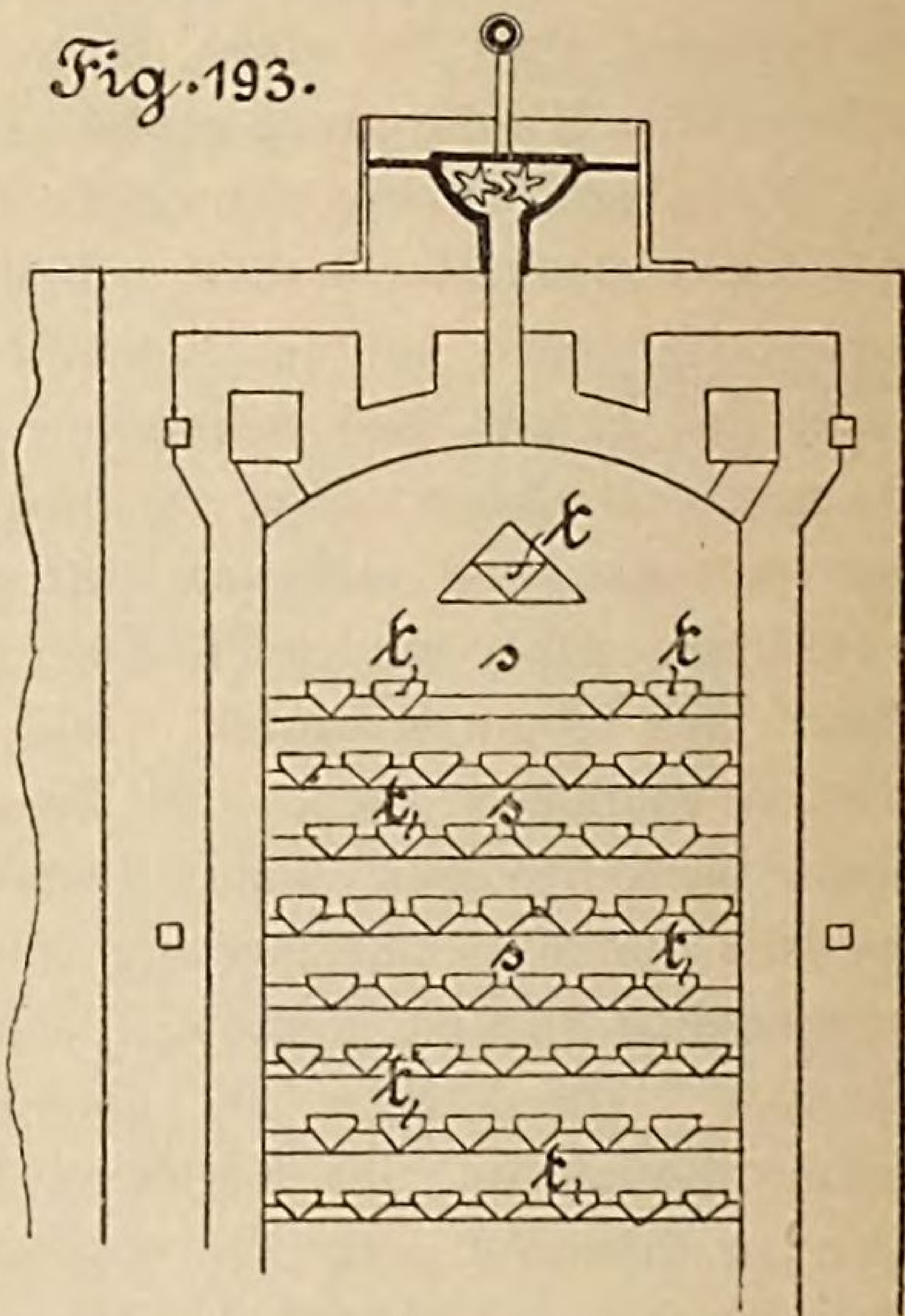


Fig. 193.



An die Röstung der Erze schliefst sich das sogenannte **Rohschmelzen**, ein reduzierend-solvierendes Schmelzen im Hochofen mit Brennmaterial und Zuschlägen, welche die Verschlackung der Erden und fremden Metalloxyde befördern. Die Beschickung soll hierbei zur Erzielung möglichst geringer Kupferverschlackung so zusammengestellt werden, dafs ein Rohstein mit etwa 30 %, nicht über 45 % Cu erfolgt. Um einer zu weitgehenden Eisenreduktion und damit zusammenhängenden Ansatz- (Eisensauen-)bildung entgegenzuwirken, darf die Temperatur beim Schmelzen nicht zu hoch getrieben und bei eisenreicher Beschickung kein zu hoher Ofen angewendet werden, welchen man dann auch gern als Sumpfofen zustellt, da sich aus einem solchen etwaige Ansätze (Eisensauen) leicht entfernen lassen. Für eisenarme Erze wählt man Spur- oder Tiegelofenzustellung, welch letztere eine weitgehende Separation von Stein und Schlacke und eine Schwefelung etwa reduzierten metallischen Kupfers zuläfst, da Stein und Kupfer im Tiegel längere Zeit in Berührung bleiben. Die Ansammlung des Kupfergehaltes des Röstgutes in dem neben der Rohschlacke erfolgenden Rohstein beruht im wesentlichen auf folgenden Reaktionen: Kupfersulfat wird durch Kohle zu Kupfersulfid reduziert; ebenso giebt Kupferoxyd im Gemenge mit Kupfersulfat und Kohle Kupfersulfid ($2\,CuSO_4 + 3\,C = Cu_2S + SO_2 + 3\,CO_2$; $2\,CuO + 2\,CuSO_4 + 5\,C = 2\,Cu_2S + 5\,CO_2$). Von grofser Bedeutung ist die schwefelnde Wirkung des Eisensulfides auf im Röstgute vorhandenes Kupferoxyd bei Anwesenheit von Kohle ($2\,CuO + FeS + C = Cu_2S + FeO + CO$). Durch alle diese Reaktionen entsteht Schwefelkupfer (Stein);

hierbei gleichzeitig gebildetes Eisenoxydul wird ebenso wie das aus Eisenoxyd (im Erze vorhanden) reduzierte unter Bildung von Eisensilikat verschlackt.

Der Rohstein wird nun weiter in Kilns (eventuell zu weiterer Abröstung noch in Stadeln, welche keine SO_2 Gewinnung zulassen) geröstet, dann den Konzentrationsarbeiten überwiesen und auf Konzentrationsstein mit 60—75% Cu verschmolzen. Die hierbei fallenden Schlacken werden in der Regel wieder beim Erzschmelzen zugeschlagen. Beim reinen deutschen Prozefs nimmt man die Konzentrationsarbeit nur in Schachtöfen vor; doch gelangen bei diesen Arbeiten jetzt vielfach und gerade auf den bedeutenderen deutschen Hütten, wie beim englischen Prozefs, Flammöfen (Oker, Mansfeld, Freiberg) zur Anwendung. Den Konzentrationsstein unterwirft man dann endlich, nachdem er tot geröstet, d. h. in Kupferoxyd übergeführt worden ist, einem Schmelzen auf Schwarzkupfer mit 80—96% Cu im Schacht- oder Flammofen.

S c h w a r z k u p f e r g e w i n n u n g i m F l a m m o f e n (e n g l i s c h e r P r o z e f s). Das Rösten der Beschickungen, welche 8—10% Cu enthalten, geschieht bei der reinen englischen Arbeit nur in Flammöfen von verschiedener Gröfse; doch sind neuerdings auch zweckmäfsigere Röstapparate: Kilns, Gerstenhöfer- und Hasenclever-Öfen in Gebrauch. Auf das Rösten folgt das Schmelzen auf Roh- und Bronzestein (mit 33—34% Cu, 33—34% Fe, 30% S) in kleineren Flammöfen, deren 50 cm starke Herdsohle aus Sand mit etwas Schlackenzusatz hergestellt ist. (Fig. 185.) Nach dem Ausbreiten des gerösteten Erzes auf dem Herde werden die Arbeitsthüren verschlossen und durch allmählich gesteigerte Hitze die Massen zum Schmelzen gebracht, wobei die letzteren im Sinne folgender Gleichungen auf einander einwirken

$$FeS + 3\,Fe_2O_3 = 7\,FeO + SO_2$$
$$Cu_2S + 2\,CuO = 4\,Cu + SO_2$$
$$Cu_2S + CuSO_4 = 3\,Cu + 2\,SO_2$$
$$Cu_2S + 2\,CuSO_4 = 2\,Cu_2O + 3\,SO_2$$
$$6\,CuO + 4\,FeS = 3\,Cu_2S + 4\,FeO + SO_2$$
$$2\,Cu + FeS = Cu_2S + Fe$$
$$Fe_2O_3 + Fe = 3\,FeO$$
$$2\,Cu_2O + 2\,FeS + SiO_2 = 2\,Cu_2S + Fe_2SiO_4.$$

Das bei diesen Reaktionen gebildete Eisenoxydul verbindet sich mit Kieselsäure zur Schlacke, welche auch die vorhandenen Erden aufnimmt; die Schlacke enthält in der Regel nicht mehr als 0,1% Cu und geht dann auf die Halde. Sobald keine schweflige Säure aus dem Herde mehr entweicht und das Aufschäumen der Schmelzmassen aufgehört hat (nach 3½—4 St.), wird die Temperatur aufs höchste gesteigert, die Schlacke in Sandmulden abgezogen und der Stein in Sandbetten oder zum Zwecke der Granulation in ein Wasserbassin abgelassen. Der Bronzestein wird hierauf (in Kilns oder Flammöfen) geröstet und im Flammofen auf Konzentrationsstein verschmolzen, welcher, je nach der Reinheit des verwendeten Rohsteines, nach dem Grade der Abröstung desselben und nach der Art der bei dem Konzentrieren gebrauchten Zuschläge verschieden hohen Kupfergehalt und verschiedene Eigenschaften aufweist und darnach folgende Bezeichnungen führt: blauer Stein mit 45% Cu und viel Eisen; weifser Stein, fast reines Halbschwefelkupfer mit etwa 70% Cu; Blasenstein, ebenfalls

fast reines Halbschwefelkupfer mit viel ausgeschiedenem metallischen Kupfer, 78% Cu.

Die Darstellung des Schwarzkupfers aus den verschiedenen Konzentrationssteinen wird wiederum in Flammöfen vorgenommen. Man bringt den Stein in Stückform ohne Zuschläge auf den Herd des Ofens, läfst ihn bei gesteigerter Temperatur einschmelzen und zieht die Schlacke ab (schlackenbildend wirken die Herdsohle und das Ofengemäuer). Unter Erniedrigung der Temperatur bilden sich dann bei Luftzutritt auf der Oberfläche Krusten von Kupferoxydul, welche man hin und wieder durchstöfst. Bei Erhöhung der Temperatur wirken Kupferoxydul und noch vorhandenes Schwefelkupfer auf einander ein und es entsteht unter Entwickelung von schwefliger Säure Schwarzkupfer. Werden diese Reaktionen mehrfach wiederholt, so gelingt es, den Schwefelgehalt des Schwarzkupfers (mit 89—95% Cu, dazu 2,4—0,3% Fe und geringe Mengen anderer Metalle) auf 2,5—0,4% herabzudrücken. Die Schwarzkupferschlacke ist reich an Kupfer und wird beim Steinkonzentrieren zugeschlagen.

Der deutsche Prozefs bringt zwar das Kupfer bei unbeträchtlicheren Verschlackungsverlusten billiger und schneller aus als der englische, liefert jedoch bei unreineren Erzen wegen der kräftig reduzierenden Wirkung der Kohle ein durch fremde Metalle stark verunreinigtes Erzeugnis und verlangt aufserdem verkohltes Brennmaterial.

Kupferbessemerprozefs. Die Darstellung von Schwarzkupfer aus Rohstein, wie sie soeben besprochen ward, ist wegen der oft zu wiederholenden Röstungen und Schmelzungen verhältnismäfsig kostspielig und langwierig zugleich. Es waren daher seit 1868 Versuche im Gange, die zur Erzeugung von Schwarzkupfer nötigen Konzentrations- und Entschwefelungsarbeiten durch den Bessemerprozefs (s. Eisen) zu ersetzen. Anfänglich mifsglückten die Versuche, aber neuerdings ist man im stande, durch Einblasen geprefster Luft in geschmolzenen Kupferrohstein, der nur 10—30% Cu enthält, Schwarzkupfer mit 95—98% Cu herzustellen. In den erhitzten mit einem Futter versehenen Converter läfst man den Rohstein einfliefsen und prefst dann Gebläseluft hindurch. Die durch die Oxydation des Schwefels und der anderen im Steine vorhandenen Metalle hervorgerufene Wärme genügt, um den Converterinhalt im Schmelzen zu erhalten. Unter fortwährendem Entweichen von schwefliger Säure wird das als Umsetzungsprodukt auftretende Eisenoxydul von dem sauren Futter der Birne und von eingeblasener Kieselsäure verschlackt, und der Rohstein geht allmählich in Schwarzkupfer über. Durch geeignete Konstruktion ist es möglich, den Wind immer nur durch das noch jeweilig über dem schwereren Rohkupfer befindliche Schwefelkupfer zu blasen. Ist die Reaktion beendigt, so werden Schlacke und Schwarzkupfer ausgegossen und eine neue Charge aufgegeben.

Raffination des Schwarzkupfers im Flammofen. Um aus dem Schwarzkupfer (mit durchschnittlich 90% Cu und wechselnden Mengen von Fe, Pb, Zn, Ni, Co, Bi, As, Sb, S) ein technisch verwendbares reines Kupfer zu erhalten, müssen die Verunreinigungen durch ein oxydierendes Schmelzen beseitigt werden (Gaarmachen, Raffination

des Kupfers). Diese Entfernung geschieht um so leichter, je gröfsere Verwandtschaft die fremden Metalle zum Sauerstoff und je geringere sie zum Kupfer aufweisen, also etwa in der oben angeführten Reihenfolge; die gebildeten Oxyde werden teils verflüchtigt, teils verschlackt. Vollständig erreicht man die Reinigung des Kupfers nur dadurch, dafs man einen gewissen Teil desselben zu Oxydul oxydiert, welches sich im Metallbade auflöst und durch seinen Sauerstoffgehalt noch vorhandene Metalle in Oxyde überzuführen im stande ist. Es resultiert infolgedessen zunächst ein kupferoxydulhaltiges, darum brüchiges, sogenanntes rohgaares Kupfer (mit 6—8 % Cu_2O); auch fallen sehr kupferreiche Schlacken, welche in die Schmelzprozesse zurückgehen. Durch ein reduzierendes Schmelzen wird das rohgaare Kupfer von seinem Oxydulgehalt befreit und in dehnbares, sog. hammergaares Raffinat-Kupfer verwandelt.

Bei der deutschen Kupferarbeit wird die Kupferraffination in Herd- (Kupfergaarherd) und Gebläseflammöfen (Spleifsherd), bei der englischen hingegen in Zugflammöfen ausgeführt. Der kleine Gaarherd (Fig. 177) ist, da er mit hohem Brennstoffaufwande arbeitet und nur kleine Produktionen zuläfst, auf den Kupferhütten mit grofsem Betriebe von dem englischen Raffinierofen verdrängt worden. Ebenso werden nur unreinere Kupfersorten im Spleifsofen noch raffiniert, wobei das Gebläse kräftig oxydierend wirkt und manchmal ein Bleizusatz (½—1 %) gegeben wird; das gebildete Bleioxyd befördert die Oxydation der fremden Metalle und verschlackt sich mit den Oxyden derselben.

Demgegenüber findet die englische Raffiniermethode wegen ihrer Vorteile gegenwärtig auch in Deutschland (Mansfeld, Oker) ausgedehnte Anwendung. Bei ihr wird das Schwarzkupfer in einem dem Erzschmelzofen ähnlichen, zur Erlangung höherer Temperaturen nur mit kleinerem Herde ausgestatteten Ofen in 6—7 St. bei geschlossenen Arbeitsthüren eingeschmolzen und darauf durch Luftzufuhr „verblasen." Flüchtige Stoffe (Zn, S, Pb, As, Sb) entweichen; andere Metalle (Fe, Ni, zum Teil auch Pb und Zn) verschlacken sich mit Hilfe der Herdmasse (die Schlacken werden abgezogen) und auf dem Metallbade bildet sich eine Schicht Kupferoxydul. Hieran schliefst sich die sogenannte „Brat-" oder „Sprühperiode", bei welcher infolge der Einwirkung des Kupferoxyduls auf noch vorhandenes Schwefelkupfer Schwefeldioxyd unter lebhaftem Blasenwerfen entweicht. Am Ende dieser Periode erhält man rohgaares, kupferoxydulhaltiges Kupfer, das noch schweflige Säure gelöst enthält und darum blasig erscheint. Von letzterer wird das Kupfer durch Einführung grüner Holzstangen befreit (Dichtpolen), und von dem noch bleibenden Oxydulgehalte durch weiteres Polen (Zähpolen), bei welcher Arbeit das Metallbad bei geschlossenen Arbeitsöffnungen mit einer Holzkohlendecke versehen wird. Darauf wird das Raffinatkupfer ausgekellt. Dicht- und Zähpolen erfolgen unter Umständen mehrere Male hintereinander so lange, bis eine Probe des Kupfers die erforderlichen Eigenschaften zeigt (seidenartigen Metallglanz auf dem Bruche, kalt und warm die gröfste Geschmeidigkeit). Ein sehr dichtes und dehnbares Raffinatkupfer erfolgt, wenn man die Reduktion des vorhandenen Kupferoxyduls statt mit Hilfe des Polens durch Zusatz von kräftig desoxydierenden Körpern (Mangankupfer mit 30 % Mn

oder Phosphorkupfer mit etwa 9 % P, reduzierend wirken Mn und P) bewirkt, welche bei ihrer Oxydation keine zur Bildung von Blasenräumen Veranlassung gebenden Gase entwickeln.

Raffination des Schwarzkupfers durch Elektrolyse. Neuerdings bedient man sich, um ein ausgezeichnet reines, im Preise am höchsten stehendes Kupfer darzustellen, mit Vorteil der Elektrolyse, welche gleichzeitig eine Silbergewinnung aus dem Schwarzkupfer zuläfst. Mehr oder minder reines Schwarzkupfer wird zu Platten von durchschnittlich 1 m Länge, 0,5 m Breite und 0,02 m Dicke gegossen. Diese Platten werden in Abständen von etwa 0,15 m in eine gröfsere Anzahl terrassenförmig unter einander stehender Fällzellen, welche mit stark saurer Kupfervitriollösung gefüllt sind, als Anoden eingehängt; alternierend dazwischen befinden sich dünne Kupferplatten als Kathoden. Ein durch Dynamomaschinen erzeugter elektr. Strom bewirkt nun die Lösung der Anode und den Niederschlag des Kupfers an der Kathode. Die Edelmetalle fallen von den Schwarzkupferplatten bei der Auflösung allmählich zu Boden und müssen zu ihrer Gewinnung von Zeit zu Zeit aus den Fällkästen ausgeschlagen werden. Ein Antimon- und Arsengehalt der Anoden macht, da diese Metalle in die Lauge übergehen und bei einem gewissen Prozentgehalt mit an der Kathode niedergeschlagen werden, hin und wieder eine Erneuerung der Lauge erforderlich. Man läfst deshalb auch die Flüssigkeit beständig von der obersten durch alle andern Zellen bis zur untersten fliefsen und pumpt sie sodann wieder nach oben, bis eine Ersetzung der Lauge geboten erscheint. Die Endlauge wird auf Kupfervitriol versotten.

In ähnlicher Weise kann man auch direkt aus Kupferstein Kupfer durch Elektrolyse gewinnen, wobei allerdings das Giefsen der Anodenplatten gewisse Schwierigkeiten darbietet.

Oxydische Erze werden nur selten für sich allein durch ein reduzierend-solvierendes Schmelzen zu Gute gemacht, sondern meist beim Verschmelzen geschwefelter Erze in passender Menge zugeschlagen.

Aus Erzen, welche das Kupfer in gediegenem Zustande enthalten, wird das Metall in geeigneten Flammöfen auf einem Quarzherd ausgeschmolzen, wobei zur Verschlackung beigemengter Kieselsäure etwas Kalk zugeschlagen wird. Nach Entfernung der dabei gebildeten Schlacke wird das ausgeschöpfte Kupfer raffiniert.

Kupfergewinnung auf nassem Wege. Bei dieser wird der Kupfergehalt armer oxydischer oder geschwefelter Erze (insbesondere kupferhaltiger Schwefelkiese) zunächst in lösliche Form übergeführt und mit Hilfe von Lösungsmitteln ausgelaugt; aus den kupferhaltigen Laugen schlägt man darauf das Kupfer durch passende Fällungsmittel nieder. Sulfat und Chlorid sind in Wasser löslich, Oxyd in verdünnten Säuren, Chlorür in Salzsäure und in wasserlöslichen Chlormetallen. Nur wenige

Gruben liefern bereits fertig gebildete Kupferlösung, sogen. Cementwässer (entstanden durch Oxydation geschwefelter Erze bei Zutritt von Wasser), welche nach vorgängiger Klärung zur Gewinnung des Kupfers nur die Fällgefäſse zu passieren haben. Erze, welche das Kupfer in Form von Oxyd oder Karbonat enthalten, können, wenn sie nebenbei nur noch unlösliche Gangart führen, ohne weiteres mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure behandelt werden; hingegen ist Schwefelkupfer immer erst in eine lösliche Kupferverbindung überzuführen (in Sulfat, Oxyd, vorteilhafter aber in Chlorid oder Chlorür), was durch Verwitterung, oxydierende oder chlorierende Röstung oder Chloration auf nassem Wege geschehen kann. Die Überführung in Sulfat durch Verwitternlassen wird mehr und mehr verlassen, da sie lange Zeit beansprucht und nur geringe Ausbeute liefert; häufiger findet für diesen Zweck eine sorglich zu überwachende oxydierende Röstung Anwendung. Da jedoch bei einer solchen gröſsere Mengen Kupfers sich der Umwandlung in Sulfat entziehen und bei zu hoher Rösttemperatur leicht eine Bildung von wasserunlöslichem Kupferoxyd eintritt, zieht man dieser Methode die Überführung des Kupfers in Chlorverbindungen vor und zwar besonders durch eine chlorierende Röstung mit Hilfe von Kochsalz.

Diese Röstung vollzieht man in Flammöfen weniger als in Muffelöfen, sehr vorteilhaft aber in dem in der Anlage zwar teuren Flammofen von Gibb. Bei letzterem wird der scheibenförmige Herd durch Drehung eines Zapfens, auf dem er ruht, in rotierende Bewegung versetzt; gleichzeitig geht ein pflugscharartiges Eisen auf dem Herde hin und her, um die Röstpost zu wenden. Bedingung für das vollständige Gelingen dieser Röstung ist ein nicht zu hoher Kupfergehalt der Erze. Die Sulfide des Kupfers und Eisens werden hierbei zunächst in Sulfate verwandelt; und während sich Kupfersulfat mit Kochsalz zu Natriumsulfat und wasserlöslichem Kupferchlorid umsetzt, macht das aus dem Ferrisulfat bei stärkerer Hitze entweichende Schwefelsäureanhydrid aus dem Kochsalze Chlorgas frei, welches das eventuell bei zu hoher Temperatur entstandene Kupferoxyd und Kupferchlorür chloriert. Auf nassem Wege gelingt die Chlorierung und gleichzeitige Lösung von Kupferoxyd (nach Hunt und Douglas) mit Hilfe von Eisenchlorür und Kochsalz $3CuO + 2FeCl_2 = Fe_2O_3 + CuCl_2 + Cu_2Cl_2$, die Chlorierung von Kupfersulfiden aber mit Hilfe von Eisenchlorid (Dötschprozeſs). $CuS + Fe_2Cl_6 = 2FeCl_2 + CuCl_2 + S$, $Cu_2S + Fe_2Cl_6 = 2FeCl_2 + Cu_2Cl_2 + S$. Beim Hunt-Douglas-Prozeſs ist zunächst eine Röstung geschwefelter Erze zur Bildung von Oxyd erforderlich.

Hat man das Kupfer in lösliche Form gebracht, so ist das Hauptaugenmerk auf eine systematische Laugerei zu richten, so zwar, daſs das Lösungsmittel zunächst auf nahezu erschöpftes Gut einwirkt und nach und nach immer reichere Materialien vorfindet. Ist der Löseprozeſs als beendet anzusehen, so läſst man wohl die Laugen zu ihrer Klärung, sowie gleichzeitig zur Abscheidung von basischen Eisensalzen, längere Zeit an der Luft stehen, fällt auch die letzteren durch vorsichtigen

Zusatz von Kalkmilch und schreitet darnach zur Fällung des Kupfers. Man verwendet hierzu Eisen, Schwefelwasserstoff oder Kalkmilch und erhält Cementkupfer, Schwefelkupfer oder Kupferhydroxyd. Als Fällungsmittel findet am meisten Verwendung metallisches Eisen (Eisenblechabfälle aus Knopffabriken etc.); in der Regel wird die Abscheidung des Kupfers durch Zufuhr von Wärme und beständiges Rühren der Lauge beschleunigt. Das Eisen geht an Stelle des Kupfers in die Lösung über und wird aus derselben, sofern das Kupfer als Sulfat vorhanden war, als Eisenvitriol gewonnen; befand sich aber das Kupfer in Form von Chlorverbindungen in Lösung, so können die Endlaugen, eventuell nach vorgängiger Regeneration (beim Dötschprozeſs durch Einleiten von Chlorgas, beim Hunt-Douglas-Prozeſs durch Zuführung von neuen Mengen Kochsalz) wieder als Löseflüssigkeit verwendet werden. Das abgeschiedene Cementkupfer wird durch Waschen und Sieben von basischen Eisensalzen und feinen Eisenteilchen befreit und dann zunächst auf Kupferstein oder Schwarzkupfer verschmolzen oder aber sofort raffiniert. Schwefelwasserstoff wird wegen seiner Giftigkeit als Fällungsmittel nicht oft gebraucht, noch seltener Kalkmilch. Schwefelkupfer und Kupferhydroxyd verschmilzt man dann ebenfalls zunächst auf Schwarzkupfer.

Elektrolytische Gewinnung des Kupfers unmittelbar aus Erzen. Bis vor wenigen Jahren war man nur im stande, aus Schwarzkupfer bez. Kupferstein das Kupfer durch Elektrolyse abzuscheiden. Seit kurzem sind von Siemens und Halske und von Höpfner Verfahren ausgearbeitet worden, nach denen Kupfer direkt aus geschwefelten Erzen dargestellt werden kann. Siemens behandelt die nach Befinden schwach gerösteten Erze, nötigenfalls unter Erwärmen, mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, welche Halb- und Einfachschwefelkupfer, Kupferoxyd sowie metallisches Kupfer zu lösen vermag unter Bildung von Kupfer- und Eisenoxydulsulfat. Die Lösung der letztgenannten beiden Salze wird vom ausgelaugten Erzrückstande getrennt, zur Verbesserung der Leitungsfähigkeit mit etwas Schwefelsäure versetzt und elektrolysiert. Die Elektrolyse erfolgt in flachen, mit geteerten Jutetüchern abgedichteten Holzkästen, welche durch ein in einen Rahmen gespanntes Leinwandfilter in einen oberen Kathoden- und einen unteren Anodenraum geteilt werden. Als Kathoden werden an der Unterseite mit dünnem Kupferblech beschlagene Holzplatten in Anwendung gebracht, die flach in die Fällgefäſse eingefügt sind; die Anoden bestehen aus einem System mit einander verbundener runder, auf besondere Weise präparierter Kohlenstäbe. Die Lauge befindet sich in dem Kathodenraume in beständiger Bewegung. Der an den Anoden frei werdende Sauerstoff führt das in dem Elektrolyten befindliche Eisenoxydulsulfat in Oxydsalz, also in neues Lösungsmittel für das Erz über; durch diese Unschädlichmachung des Sauerstoffes wird eine Polarisation des Stromes vermieden. Das spezifisch schwerere schwefelsaure Eisenoxyd sinkt zu Boden und wird aus dem Anodenraum abgeleitet; nach seiner Menge bemiſst man den Zufluſs neuer zu entkupfernder Lauge in den Kathodenraum.

Höpfner verwendet als Elektrolyt eine Lösung von Kupferchlorür in Chlorcalcium oder Chlornatrium; derselbe fliefst gleichzeitig an den in Holzgefäfsen vertikal aufgehängten und durch zuverlässige Diaphragmen getrennten Elektroden vorüber. An den Kathoden (Kupferblech) wird alles Kupfer ausgeschieden; an den Anoden (Kohle) bildet sich Chlor, welches im Momente des Entstehens das vorbeifliefsende Kupferchlorür in Kupferchlorid umwandelt. Das Kupferchlorid ist das Lösungsmittel für die zu entkupfernden Erze; die Lösung erfolgt in grofsen Auslaugetrommeln bei höherer Temperatur ($CuS + CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + S$). Da bei dem Laugeprozesse eventuell Arsen, Antimon und Wismut in das Kupferchlorür übergehen und diese Beimengungen dem Kupfer sehr schädlich sind, so reinigt man die Lauge auf chemischem Wege durch Kalk von diesen Metallen und mischt erst darnach die Kupferchlorürlösung mit der aus dem Kathodenraume kommenden entkupferten Flüssigkeit. Ein Silbergehalt des Erzes geht durch Kupferchlorid ebenfalls in Lösung ($Ag_2S + Cu_2Cl_2 = 2\,AgCl + Cu_2Cl_2 + S$) und kann vor dem Kupfer noch elektrolytisch abgeschieden werden.

Silber.

Das Silber gehört zu den verbreitetsten Metallen und ward um seines gefälligen Aussehens willen bereits im Altertume mit Vorliebe zur Herstellung von wertvollen Schmuckgegenständen und auch schon, freilich noch in ungeprägtem Zustande, als Handelsmünze verwendet. Seit der Entdeckung Amerikas hat dieses Land mit seinen ungeheuren Edelmetallschätzen enorme Mengen Silber auf den Markt gebracht (bis in die Mitte dieses Jahrhunderts besonders Südamerika und Mexiko, von da an auch die Vereinigten Staaten, und infolge fortdauernder Produktion ist der Preis des Metalls in den deutschen Bergbau empfindlich treffender Weise zurückgegangen. 1870 kostete 1 kg Silber etwa 180 Mk., jetzt 114 Mk.; bis zu genanntem Jahre war das Wertverhältnis von Gold und Silber etwa 15,5 : 1; jetzt ist es allmählich gesunken auf 24 : 1. Die Herstellung der Doppelwährung, welche ein festes, gesetzlich bestimmtes Wertverhältnis zwischen Gold und Silber zur Basis hat, würde wohl für den deutschen Bergbau, welcher grofse Mengen Silber produziert, wegen der damit verbundenen Preissteigerung des Metalles höchst erspriefslich sein; ob damit allen Interessen gedient wäre, bleibt freilich eine der bestrittensten Fragen.

Die Gesamtsilberproduktion von 1493—1850 wird mit 26911 Mill. Mk.
„ 1851—1875 „ „ 5580 „ „
„ 1876—1884 „ „ 4170 „ „
bewertet.

Die Weltproduktion an Silber 1884 betrug 2957322 kg im Werte von 443598000 Mk. Daran nahmen Teil

die Vereinigten Staaten	mit	1174205 kg	im Werte	von	176130000 Mk.
Mexiko	„	785000 „	„	„	117750000 „
Peru, Bolivia, Chile	„	450000 „	„	„	67500000 „
Deutschland . .	„	248117 „	„	„	37218000 „

Deutschland produzierte 1891 368638 kg
die Vereinigten Staaten 1890 1695500 „

Das Silber ist ein rein weifses, dabei stark glänzendes und sehr politurfähiges Metall. In Bezug auf Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit wird es nur vom Golde übertroffen. Das reine Metall hat ein spez. Gew. von 10,5 und schmilzt bei 954°; darüber hinaus erhitzt, beginnt es zu verdampfen. Bei Luftzutritt geschmolzenes Silber absorbiert grofse Mengen von Sauerstoff, die es im Momente des Erstarrens unter heftigem Geräusch, dem sogen. „Spratzen“, wieder abgiebt, wobei Auswüchse entstehen und Silberteilchen fortgeschleudert werden; Vorhandensein von fremden Beimengungen oder eine luftabschliefsende Decke von Kohlenstaub verhindern diese Erscheinung. An der Luft läuft es unter Bildung dünner Häutchen von Schwefelsilber an. Von den Säuren wirken Salpetersäure und heifse konzentrierte Schwefelsäure kräftig lösend auf das Silber ein. Im allgemeinen wird das Silber schon durch einen geringen Gehalt an fremden Metallen spröde gemacht, nur Gold und Kupfer wirken nicht nachteilig auf die Dehnbarkeit ein. Da ein Kupfergehalt das Silber härter und klingender macht und somit die Abnutzbarkeit verringert, so kommt es in den meisten Fällen in Legierung mit Kupfer zur Verwendung. Solche Silberkupferlegierungen dienen zur Herstellung von Münzen (deutsche Silbermünzen 900 Teile Silber und 100 Teile Kupfer), Schmuckgegenständen und Prunkgeschirren. Früher bezeichnete man den Feingehalt von Silberkupferlegierungen nach Loten; 16lötiges Silber war tausendteiliges Feinsilber, 12lötiges entsprach demzufolge einer Legierung mit 750 Tausendteilen. Ein nicht unbeträchtlicher Teil Silber wird zu Silbersalpeter verarbeitet, ganz besonders für photographische und auch medizinische Zwecke.

Silbererze: Die für die Gewinnung des Silbers wichtigsten Erze sind nicht die eigentlichen Silbererze, sondern silberhaltige Bleierze (besonders Bleiglanz mit 0,02—3,5 % Ag), Kupfererze, Schwefel- und Magnetkiese, Wismut-, Kobalt-, Nickelerze und silberhaltige Zinkblenden.

Zu den eigentlichen Silbererzen gehören: Gediegen Silber (mit 90—99,8 % Ag), Silberamalgam (bis 63 % Ag), Antimonsilber Ag_2Sb—Ag_6Sb, Tellursilber Ag_2Te, Glaserz Ag_2S (mit 87 % Ag), lichtes und dunkles Rotgiltigerz $3 Ag_2S, As_2S_3$ und $3 Ag_2S, Sb_2S_3$ (mit 65,4 bez. 60 % Ag), Melanglanz $5 Ag_2S, Sb_2S_3$, Fahlerze (mit 1—32 % Ag), Silberkerate: Chlorsilber AgCl (mit 75,2 % Ag), Bromsilber, Jodsilber und isomorphe Mischungen derselben.

Die Gewinnung des Silbers geschieht auf trocknem und auf nassem

Wege und auch durch Kombination beider Methoden. Elektrolytische Methoden zur Abscheidung des Silbers direkt aus Erzen sind zur Zeit noch erfolglos. Der nasse Weg ermöglicht ein schnelleres Silberausbringen als der trockne und ist mit geringeren Verlusten verbunden, weshalb er neuerlich mehr und mehr, besonders in Verbindung mit dem trocknen Wege, zur Anwendung gelangt. Da, wie schon erwähnt, die meisten Blei- und Kupfererze Silber in gewinnbaren Mengen enthalten, so schliefst sich die Gewinnung des Silbers vielfach an die von Blei und Kupfer an.

Darstellung des Silbers auf trocknem Wege. Unterwirft man silberhaltige Erze oder Hüttenprodukte unter Zuschlag von Bleierzen oder bleihaltigen Hüttenprodukten der einen oder anderen Schmelzmethode, wie sie bei der Gewinnung des Bleies aus seinen Erzen zur Anwendung kommen, oder schmilzt man die ersteren mit metallischem Blei zusammen, so wird alles Silber aus seinen Verbindungen frei gemacht (durch metallisches Blei und Bleioxyd namentlich) und sogleich von überschüssig vorhandenem Blei unter Bildung von Werkblei aufgenommen. Läfst man letzteres dann einschmelzen und von einem oxydierenden Luftstrome treffen (abtreiben), so geht das Blei in abfliefsendes Bleioxyd, Bleiglätte, über und das Silber bleibt metallisch zurück.

Diese Methode der *Verbleiung* des Silbers, d. h. eine Ansammlung des letzteren in einem Werkblei, steht namentlich in Europa in Anwendung.

Gediegen Silber schmilzt man in feuerfesten Tiegeln unter Zuschlag von Flufsmitteln, etwas Eisen (zur Zerlegung etwa vorhandenen Schwefelsilbers) und einer geringen Menge Blei oder Bleiglätte ein und entfernt dann das Blei durch Abtreiben.

An Silber reiche Erze und Hüttenprodukte, deren Silbergehalt an Schwefel, Arsen, Antimon gebunden ist, also Schwefelsilber, Rotgiltigerze u. s. w. werden gewöhnlich beim Treibeprozefs *eingetränkt*, d. h. in geschmolzenes, metallisches Blei, über welches Gebläseluft streicht, eingerührt. Die zersetzende Wirkung, welche hierbei Blei und Bleioxyd äufsern, veranschaulichen folgende Reaktionsgleichungen:

$$Ag_2S + Pb = PbS + 2Ag$$
$$PbS + PbO = 2Pb + SO_2$$
$$Ag_2S + 2PbO = 2Ag + 2Pb + SO_2.$$

Schwefelantimonsilber und Schwefelarsensilber werden unter Bildung von antimons. bez. arsens. Blei zerlegt; das abgeschiedene Silber legiert sich mit dem überschüssigen Blei.

Ärmere Erze verschmilzt man in den meisten Fällen mit bleiischen Vorschlägen oder Bleierzen, und zwar ebenso wie letztere für sich allein,

auf silberhaltiges Werkblei (mit höchstens 2 % Ag) und treibt dieses dann ab. S. Blei.

Sehr silberarme bleifreie Erze macht man in seltenen Fällen derart zu gute, dafs man sie durch ein reduzierend-solvierendes Schmelzen im Schacht- oder seltener Flammofen mit Schwefelungsmitteln (Schwefelkies etc.) auf einen Rohstein verschmilzt (Rohsteinarbeit); letzterer wird dann eingetränkt oder in geröstetem Zustande mit bleiischen Erzen oder Hüttenprodukten verbleit.

Die Entsilberung des Werkbleies geschicht durch das „Abtreiben", ein oxydierendes Schmelzen, bei welchem das Blei in abfliefsendes, fast silberfreies Bleioxyd übergeht und das Silber metallisch zurückbleibt. Da erfahrungsmäfsig silberärmere Werkbleie aus ökonomischen Rücksichten nicht treibewürdig sind (der Mindestgehalt auf den verschiedenen Hütten schwankt zwischen 0,03 und 0,12 % Ag), so schaltet man aus diesem Grunde bei ärmeren Werkbleisorten Silberanreicherungsarbeiten vor dem Treibeprozesse ein, das Pattinsonieren oder Parkes' Zinkentsilberung, selten beide zugleich, wodurch man treibewürdiges Reichblei und entsilbertes Arm-, Verkaufsblei erlangt.

Das Pattinsonieren beruht auf der von Pattinson zuerst beobachteten Thatsache, dafs, wenn man silberhaltiges Blei in einem Kessel einschmilzt und das geschmolzene Metall alsdann langsam und gleichmäfsig sich abkühlen läfst (durch aufgespritztes Wasser oder Einleiten von Wasserdampf), auf dem Kesselboden silberhaltige Bleikryställchen sich abscheiden, welche weit ärmer an Silber sind als das darüber stehende noch flüssige Blei. Werden die Bleikrystalle mit Hilfe durchlöcherter Kellen ausgeschöpft, oder zapft man das noch flüssige Blei ab, so hat man das eingeschmolzene Bleiquantum in einen silberärmeren und silberreicheren Teil (Krystalle und Lauge) geschieden. Beide Teile werden nun für sich einerseits zur weiteren Entziehung, andererseits zu fortschreitender Anreicherung des Silbers, wiederholten Krystallisationen unterworfen, immer unter Zusatz von Blei mit annähernd demselben Silbergehalte, so dafs die Kessel stets gefüllt sind. Die Anreicherung des Silbers im Blei durch diesen Prozefs läfst sich nicht weiter treiben als bis zu einem Silbergehalte von etwa 2,25 %, während man bei der Entarmung in der Regel auf 0,001 % (Durchschnittsgehalt des Verkaufsbleies) heruntergeht.

Als Apparate verwendet man entweder eine gröfsere Anzahl neben einander liegender gufseiserner Kessel und schöpft dann die abgeschiedenen Krystalle in den Nachbarkessel zur einen Seite, die Lauge in den Nachbarkessel der andern Seite über (Handpattinsonieren); oder es sind nur 2 Kessel etagenförmig über einander angeordnet, bei welcher dann die Trennung der Mutterlauge von den Krystallen im oberen Kessel durch Abfliefsenlassen in den unteren erfolgt. Zum Zwecke einer gleichmäfsigen Krystallabscheidung gebraucht man häufig eine mechanische Rührrvorichtung (mechanisches Pattinsonieren), oder man

wendet Wasserdampf an (Wasserdampfpattinsonieren); durch den Wasserdampf wird das Blei gleichzeitig teilweise raffiniert.

Von grofser Bedeutung für das Gelingen des Prozesses ist die Regulierung der Temperatur; ist letztere zu hoch, so kann eine Krystallbildung überhaupt nicht eintreten; im Gegenfalle aber wachsen die Krystalle zusammen und schliefsen Mutterlauge und damit viel Silber ein. Bei reicherem Werkblei leitet man die Krystallisation so, dafs bei jeder Operation zwei Drittel der Kesselfüllung an Krystallen geschöpft werden können, bei ärmeren hingegen sieben Achtel (Drittel- und Achtel-System). Da das Pattinsonieren sehr reines Blei erfordert, welches aus dem unter Umständen oft unreinen Werkblei erst durch kostspielige Reinigungsarbeiten gewonnen werden mufs, so ist dieses Verfahren vielfach durch den Parkes-Prozefs verdrängt worden, welcher überdies noch ein bequemeres Arbeiten gestattet, die Trennung des Silbers vom Blei in kürzerer Zeit ermöglicht und weniger, aber reicheres, treibewürdiges Blei liefert. Ein Wismutgehalt des Werkbleies läfst das Pattinsonieren rätlich erscheinen, da es bei diesem ins Reichblei geht und daraus gewonnen werden kann, während die Zinkentsilberung eine Wismutgewinnung nicht zuläfst, weil bei ihr das Wismut im Arm- (Verkaufs-) Blei bleibt und dieses sogar minderwertig machen kann.

Parkes' Prozefs (Parkesieren) gründet sich auf die von Karsten zuerst erkannte grofse Verwandtschaft zwischen Silber und Zink. Schmilzt man nämlich silberhaltiges Werkblei bei einer den Schmelzpunkt des Zinkes etwas übersteigenden Temperatur ein, setzt darauf Zink hinzu und sorgt durch Umrühren für innige Mischung beider, so tritt bei allmählich erfolgender Abkühlung eine schaumige Masse (eine Zink-Blei-Silberlegierung) an die Oberfläche des Metallbades, welche mit durchlöcherten Kellen abgehoben werden kann. Dieser sogenannte Zinkschaum nimmt alles Silber aus dem Werkblei auf, zugleich aber auch und zwar vor dem Silber das gesammte Kupfer und Gold.

Die Entsilberung des Werkbleies durch Zink wird in grofsen gufseisernen Kesseln vorgenommen, welche 12500—20000 kg Blei fassen. Nachdem dieses eingeschmolzen und von den an die Oberfläche tretenden Verunreinigungen (den Schlickern) befreit worden ist, setzt man die nötige Menge Zink in 3—4 Posten zu und hebt nach jedesmaliger Abkühlung den Schaum gesondert ab. Für 20000 kg Blei mit 0,08—0,1 % Ag sind 215 kg Zink nötig.

Der beim ersten Zinkzusatze mit verhältnismäfsig wenig Zink gewonnene Schaum (Gold- oder Kupferschaum) hat den ganzen Gold- und Kupfergehalt des Werkbleies (wegen der gröfseren Affinität dieser Metalle zum Zink) aufgenommen und kann später für sich auf göldisches, scheidewürdiges Silber verarbeitet werden. Der zweite eigentliche Reich-

schaum ist goldfrei, und bei seiner Verarbeitung erhält man ein Silber, welches nicht erst den teuren Scheidungsarbeiten überwiesen werden mufs. Ist das Werkblei überhaupt goldfrei, so erhält man naturgemäfs durch den ersten und dann reichlicher bemessenen Zinkzusatz Reichschaum. Da der dritte, bez. vierte Schaum (Armschaum) noch nicht hinreichend viel Silber aufgenommen hat, so setzt man ihn bei der Entsilberung neuer Mengen von Werkblei zu. Sobald das im Entsilberungskessel zurückbleibende Blei einen Silbergehalt von höchstens 0,001 % aufweist, ist die Entsilberung als beendet zu betrachten; im andern Falle mufs nochmals eine geringe Menge Zink in das Blei eingerührt werden, welches vor jedem einzelnen Zinkzusatze über den Schmelzpunkt des Zinks aufgefeuert wird, damit das in Plattenformen zugesetzte Zink schnell einschmilzt. Das auf diese Weise erhaltene entsilberte Armblei ist zinkisch, d. h. es enthält Zink bis 0,75 %; es wird durch Polen mit Wasserdampf raffiniert oder derart vom Zink befreit, dafs man es in einem Flammofen einschmilzt und darnach der Einwirkung von Gebläseluft aussetzt. Hierbei bildet sich auf dem Blei ein Zink- und Bleioxyd enthaltender Abstrich, welcher abgezogen und im Hochofen beim Bleierzschmelzen wieder zugeschlagen wird; das zinkische Armblei ist durch dieses Raffinieren in Verkaufsblei übergegangen.

Weiterverarbeitung des Reichschaumes. Durch vorsichtiges Erhitzen in kleineren eisernen Kesseln saigert man einen grofsen Teil des dem Reichschaume beigemengten Bleies aus, welches wieder in den Zinkentsilberungskessel zurückgeht und führt den gesaigerten Schaum durch Entfernung seines Zinkgehaltes in Reichblei über, das dem Treibeprozesse übergeben werden kann. Für diesen Zweck der Reichbleidarstellung stehen verschiedene Verfahren in Anwendung.

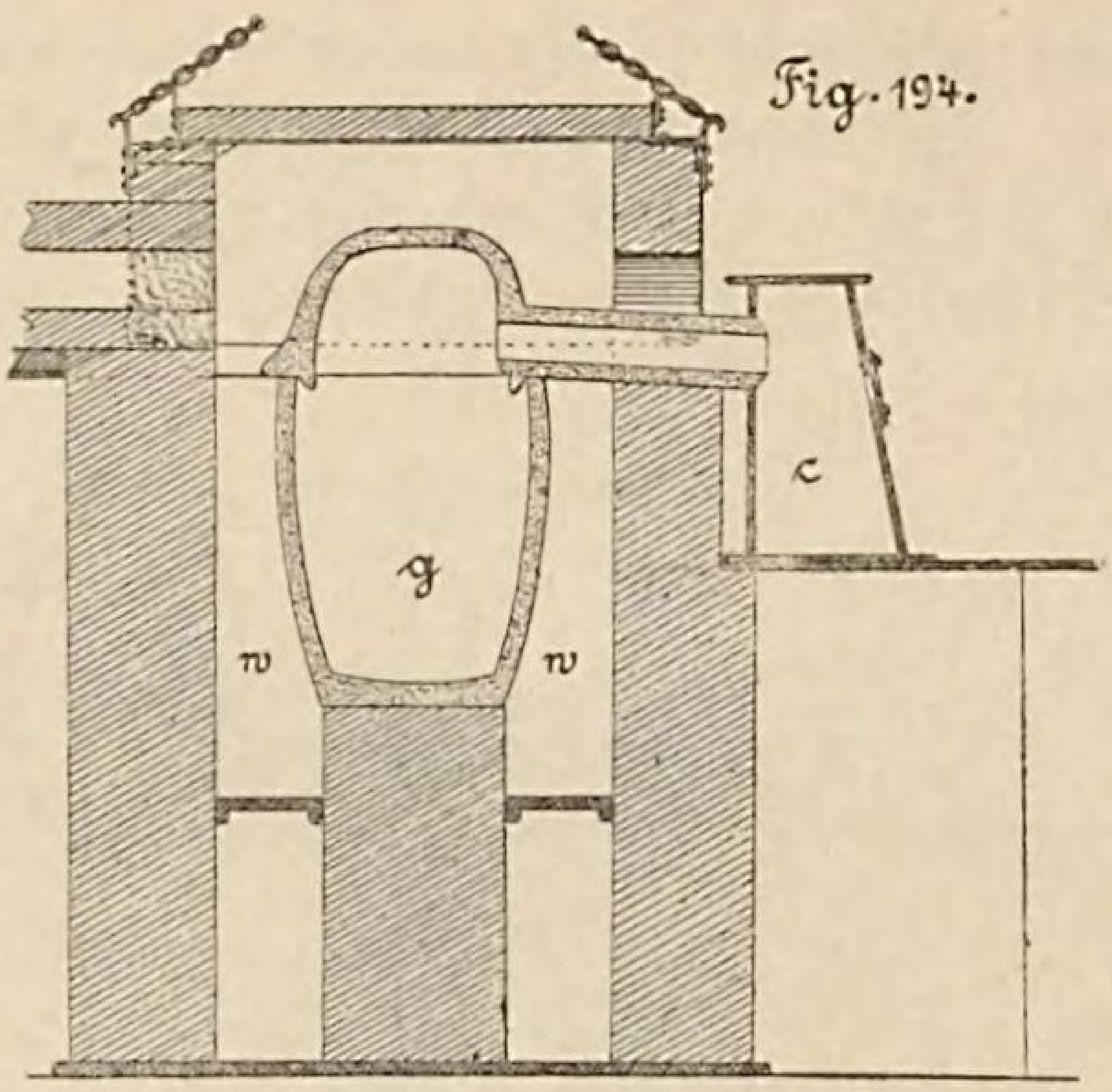
Bei dem Flach'schen Verfahren wird der gesaigerte Zinkschaum in niedrigen Schachtöfen mit Eisen- und Bleischlacken und Kalkstein verschmolzen. Man erhält dabei treibewürdiges Reichblei, während das Zink des Schaumes verschlackt oder verflüchtigt wird, also vollständig verloren geht.

Dieser Verlust wird vermieden bei dem Destillations-Verfahren, durch welches man einen grofsen Teil des im Zinkschaume vorhandenen Zinkes in elementarer Form wieder gewinnt.

Zum Zwecke der Destillation wird der klare mit 1 % Holzkohlenpulver gemengte gesaigerte Reichschaum in einen Graphittiegel gebracht, dessen Boden mit einer dünnen Lage von Holzkohlenstücken belegt ist. Nach dem Aufsetzen und Festlutieren einer Haube feuert man den mit Koks gefüllten Windofen w (Fig. 194), in welchem der Tiegel g steht, an, worauf die Destillation des Zinkes beginnt, welches sich in einem Kondensator c ansammelt. Nach Beendigung der Destillation wird das Reichblei aus dem Tiegel ausgekellt.

Sehr vorteilhaft arbeitet das kombinierte Cordurié-Schnabel'sche Verfahren. Den gesaigerten Zinkschaum erhitzt man in einem Entsilberungskessel auf Rotglut, setzt zum Schutze der Arbeiter (es entstehen leicht Explosionen durch den bei dieser Arbeit auftretenden Wasserstoff) eine mit Abzugsrohr versehene Eisenblechhaube auf und leitet dann durch ein bis nahe auf den Kesselboden reichendes Rohr Wasserdampf von 2 Atmosphären Spannung hindurch. Das Zink zersetzt den Wasserdampf in seine Komponenten und wird in Zinkoxyd oxydiert, welches sich auf der Oberfläche im Gemenge mit ebenfalls gebildetem Bleioxyd und mechanisch beigemengten Reichbleikörnern ansammelt, während die Hauptmenge des Bleies und Silbers als treibewürdiges Blei flüssig bleibt. Die reichen Oxyde werden nach Schnabel mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und dadurch von ihrem Zinkoxydgehalte befreit; den Löserückstand tränkt man sodann auf dem Treibherde ein. Die schwefelsaure Zinklösung wird auf Zinkvitriol versotten.

Fig. 194.



Ein neues Zinkentsilberungsverfahren, welches vor dem gewöhnlich ausgeführten mancherlei Vorteile gewährt und auch bereits Eingang in die Praxis gefunden hat, rührt her von Hch. Röfsler und B. Edelmann. Bei der alten Methode erhält man einen Schaum, welcher nicht allein aus Zink, Blei und Silber besteht, sondern dem auch Zink- und Bleioxyd beigemengt sind, welche Oxyde die ohnehin nicht sehr ökonomische Verarbeitung des Schaumes noch erschweren. Röfsler und Edelmann versuchten daher, „die Bildung von Zinkschaum im gewöhnlichen Sinne ganz zu umgehen und eine Zinksilberlegierung abzuscheiden, die alles Silber und auf einen Teil desselben nicht mehr als 4 Teile Zink enthält, und die sich elektrolytisch oder auf eine andere rationelle Art verarbeiten läfst.“ Das zur Entsilberung nötige Zink läfst man in Form einer konzentrierten Lösung in Blei in das etwa auf 500° erhitzte silberhaltige Blei oder das letztere in die rotglühende Zinklösung von unten eintreten. Auf diese Weise verteilt sich das Zink gleichmäfsig im Blei, bindet alles Silber und steigt mit demselben an die Oberfläche, von der es als Zinkschaum mit nur geringen Mengen Oxyden abgehoben wird. Das verwendete Zink enthält $^1/_{10}$% Aluminium, welches dem Zink und Blei Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation verleiht. Durch Saigern läfst sich der Schaum vom Blei beinahe vollständig befreien, so dafs man eine Legierung mit etwa 40% Silber und 60% Zink und geringen Mengen Blei und Kupfer erhält. Diese letztere elektrolytisch zu verarbeiten, ist Nahnsen gelungen; das Silber findet sich im Anodenschlamm, das Zink wird als nahezu chemisch reines Metall in festen Platten gewonnen.

Der Treibeprozefs. Die Trennung des Silbers vom Blei geschieht in einem Gebläseflammofen, dem Treibeherd. Je nach Konstruktion des Ofens und Leitung des Betriebes lassen sich der deutsche und englische Treibeprozefs unterscheiden.

Der deutsche Treibeprozefs wird in einem Flammofen (Fig. 195 a und b) (h = Herd, a = Arbeitsöffnung, n = Nachsetzöffnung, r = Rost, w = Windzuleitung) mit festem, unbeweglichem Herde von ovaler oder runder Form vorgenommen. Als Ofengewölbe dient eine an einem Krahne aufgehängte, bewegliche Haube. Der Herd wird aus Mergel hergestellt, welcher zwar einen Teil des beim Treiben sich bildenden Bleioxydes aufsaugt, aber mit letzterem keine zum Durchfressen des Herdes Anlafs gebende flüssige Verbindung eingeht. Nach Fertigstellung des Herdes setzt man die ganze Menge des abzutreibenden Werkbleies auf einmal in den Ofen und dann die Haube auf. Bei reineren Bleisorten ist ein mit fortschreitendem Abflufs der Glätte Schritt haltendes Nachsetzen von Blei statthaft, so dafs durch ein Treiben oft 40000 kg Blei verarbeitet werden. Ohne Anwendung von Gebläsewind wird nun das Blei allmählich eingeschmolzen, wobei sich mechanisch beigemengte Verunreinigungen an die Oberfläche des Bleibades begeben und von da abgezogen werden können. Hierauf wird das Gebläse angelassen und stärker gefeuert; unter Bildung von Bleiarseniat- und antimoniat (Abstrich) oxydieren sich zunächst Arsen und Antimon des abzutreibenden Bleies, bis dann mehr oder minder reines Bleioxyd, Glätte, erfolgt, welche man durch eine in der Arbeitsöffnung hergestellte Rinne, die Glättgasse, allmählich abfliefsen läfst; mit sinkendem Bleispiegel mufs die Glättgasse nach und nach vertieft werden.

Fig. 195 a.
Verticaldurchschnitt.

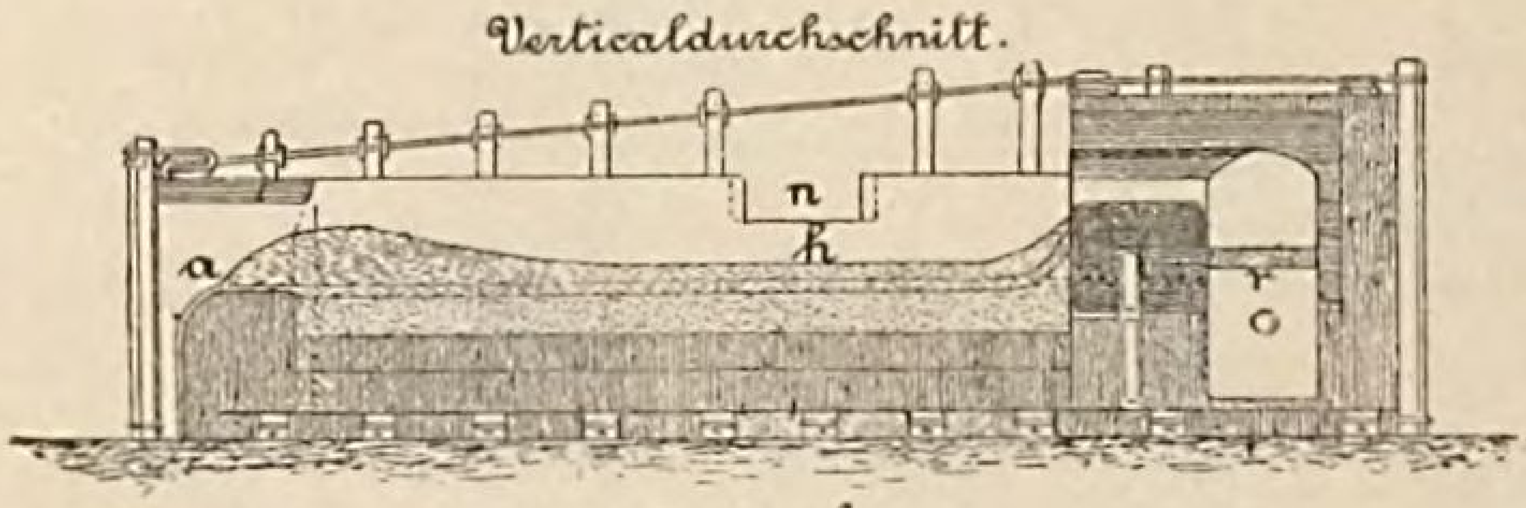
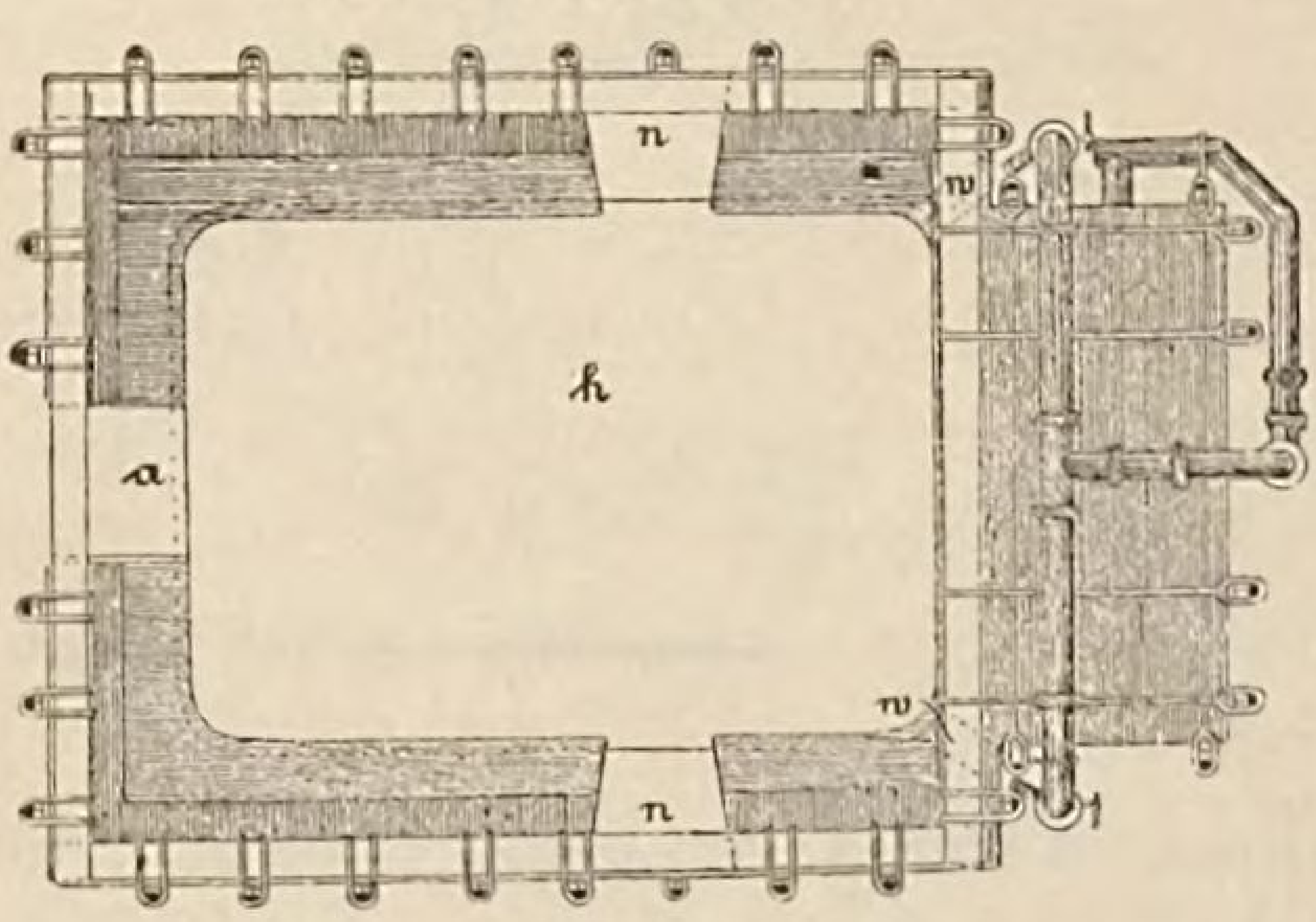


Fig. 195 b.
Horizontaldurchschnitt.



Die anfangs fallende Glätte ist silberarm; durch verzögerte Abkühlung in grofsen, in sich geschlossenen Massen (man läfst sie in grofse eiserne Kästen fliefsen) zerfällt sie in ein rotes Pulver (rote Schuppenglätte) und ist so Handelsprodukt. Später, mit wachsendem Silbergehalte des Bleies auf dem Treibeherde wird die Glätte silberreicher und deshalb für sich auf silberhaltiges Blei verschmolzen (verfrischt) oder als bleiischer Vorschlag bei verschiedenen Prozessen zugeschlagen. Bei wismuthaltigem Blei wird das Treiben unterbrochen, wenn das Silber auf dem Herde etwa 20 % Pb enthält. Man gewinnt dann beim Abtreiben dieser Bleisilberlegierung, des Bleileders, eine

wismuthaltige Glätte, welche auf Wismut verarbeitet wird. Im andern Falle treibt man bis zum Blicken, welches eintritt, nachdem alles Blei beinahe oxydiert ist und das Silber mit reinem Glanz zurückbleibt. (Im grofsen Treibeofen kann man den eigentlichen Silberblick, wie man ihn beim Abtreiben kleiner Mengen silberhaltigen Bleies auf einer Kapelle im Muffeloffen gewahrt, das Schillern des rückständigen Silbers in Regenbogenfarben infolge einer durch äufserst dünne Glättchäutchen auf dem Silber hervorgerufenen Interferenz, kaum gewahren.) Das unreine Blicksilber mit 95—98 % Ag wird nach erfolgter Abkühlung aus dem Ofen geholt und mufs noch raffiniert werden.

Die Treibeöfen sind mit Flugstaubkondensationsanlagen verbunden.

Der englische Treibeprozefs unterscheidet sich vom deutschen dadurch, dafs der Ofen ein festliegendes Gewölbe, aber einen beweglichen leicht auswechselbaren Herd besitzt, so dafs gleich nach Beendigung eines Treibens mit Ausnutzung der Ofenwärme ein neuer frisch beschickter Herd (Test) eingesetzt werden kann, in welchen man das bereits vorher in einem Kessel eingeschmolzene Blei einfliefsen läfst.

Die Raffination des beim Treiben oder durch andere Prozesse erhaltenen Silbers, Feinbrennen desselben. Die Entfernung der verunreinigenden fremden Beimengungen aus dem Rohsilber erfolgt gleichfalls durch ein anhaltendes oxydierendes Schmelzen bei verhältnismäfsig hoher Temperatur. Es sollen dabei die Verunreinigungen teils verschlackt, teils auch verflüchtigt werden, und man wendet als Oxydationsmittel Luft oder Salpeter an. Der Prozefs wird bei gröfserer Produktion jetzt häufig in kleinen Gebläseflammöfen, ähnlich den Treibeherden ausgeführt, welche eine Sohle aus Knochenasche oder Mergel besitzen. Man schmilzt in ihnen das Blicksilber möglichst rasch ein, läfst dann schwach geprefsten Gebläsewind auf das Metallbad strömen, wobei sich, da das Silber noch mehr oder weniger Blei enthält, wiederum Bleiglätte bildet; mit der letzteren wird auch ein Wismutgehalt des Silbers abgeschieden. Durch Aufstreuen von Knochenasche oder Mergel sucht man die Verschlackung der fremden Oxyde zu befördern. Ist das Silber rein (was man an einer herausgenommenen Probe erkennt, welche rein silberweifs aussehen, keine Flecken zeigen und spratzen soll), so wird das Silber ausgekellt und granuliert oder in Barren (Zaine) gegossen. — Das Raffinieren im Tiegel durch Schmelzen mit Salpeter und Borax ist mit geringeren Silberverlusten verbunden und findet ebenfalls ausgedehnte Anwendung, namentlich bei auf nassem Wege gewonnenem Silber und bei der Raffination kleinerer Mengen desselben. Von Blei und Wismut allein kann man das Silber reinigen, indem man in das geschmolzene Metall Silbersulfat einrührt; Blei und Wismut gehen dann an Schwefelsäure gebunden in die Schlacke.

Silbergewinnung auf nassem Wege.

a) Amalgamationsprozesse gründen sich darauf, daſs das Quecksilber sich leicht mit gediegenem Silber legiert, wie auch gewisse Silberverbindungen ($AgCl$, Ag_2S) unter Bildung von Amalgam zerlegt. Diese Prozesse finden namentlich dann Anwendung, wenn die Erze nicht schmelzwürdig sind, oder wenn aus Mangel an bleiischen Vorschlägen und Brennmaterial eine Verbleiung des Silbers nicht stattfinden kann. Am vorteilhaftesten arbeitet die Amalgamation, wenn das Silber in metallischem Zustande oder als Halogenverbindung, welche durch Eisen, Zink oder Kupfer zerlegt werden kann, vorhanden ist. Man ist daher bei vielen dieser Prozesse bemüht, die durch Quecksilber schwer zu amalgamierenden Verbindungen des Silbers mit Schwefel, Arsen, Antimon in das leichter zersetzbare Chlorsilber überzuführen.

1. Europäische Fässeramalgamation. Dieses Verfahren ist besonders geeignet für silberhaltige kiesige Erze. Letztere werden zunächst in fein zermahlenem Zustande mit der nötigen Menge Kochsalz zur Überführung des Silbers in Chlorsilber gemengt und geröstet. Hierbei bilden sich Sulfate und Schwefeltrioxyd, welche das Kochsalz zerlegen. Die Hitze darf bei der Röstung im Interesse möglichst geringer Silberverflüchtigung nicht zu hoch getrieben werden. Man röstet in Flammöfen, im Stetefeldt'schen Schachtofen und im Brückner'schen rotierenden Ofen. Beim Stetefeldt-Ofen fällt das mit Kochsalz gemischte Erz in einem 10—12 m hohen Schachte, in welchem von einer seitlich angebrachten Feuerung beständig Feuergase aufsteigen, vertikal nach unten, sammelt sich hier zum gröſsten Teile in einem Sohlentrichter an und wird von Zeit zu Zeit durch Öffnung der Bodenklappe in untergeschobene Wagen gezogen. Der Gasstrom, welcher groſse Mengen Flugstaubes mit sich fortreiſst, wird in einem daneben befindlichen, schräg abfallenden Schachte wieder nach unten geführt und passiert dann behufs thunlichst vollkommener Absonderung des Flugstaubes ausgedehnte Kondensationseinrichtungen. Bei dem Brückner'schen Ofen, welcher eine leichte Regulierung der Temperatur erlaubt und daher oft angewendet wird, durchströmen die von einer Feuerung kommenden Gase einen horizontal liegenden, langsam rotierenden Eisenblechcylinder, der innen mit feuerfestem Materiale ausgekleidet ist; im Innern dieses Cylinders befindet sich ein um etwa 15^0 gegen seine Längsachse geneigter, ebenfalls feuerfest umkleideter, zum Zwecke der Kühlung hohler Scheider; dieser bewirkt bei der Rotation des Cylinders eine beständige Vor- und Rückwärtsbewegung des Röstgutes und damit eine gleichmäſsige Mischung desselben. Das fein zerriebene, noch Chlornatrium haltende Röstgut (500—700 kg) wird sodann in horizontal liegenden, rotierenden eichenen Fässern einige Stunden mit Wasser (150 kg) und Eisen (in Kugelform 50 kg) in Berührung gelassen. Das Chlorsilber, welches sich in den Fässern in Kochsalzlauge gelöst befindet, wird von dem zugesetzten Eisen verhältnismäſsig leicht und vollkommen zerlegt: $2AgCl + Fe = 2Ag + FeCl_2$. Durch Zusatz von Quecksilber erfolgt hierauf die eigentliche Verquickung des Silbers, welche nach 18—20stündigem Rotieren der Fässer ihr Ende erreicht hat; dann wird das Amalgam abgelassen.

2. Die amerikanische Haufenamalgamation (Patioprozefs) erfordert Erze, welche das Silber gediegen, als Kerat oder Sulfid enthalten, eignet sich aber nicht für Arsen und Antimon haltende Erze. Das feingemahlene Erz (5000—10000 kg) wird auf dem gepflasterten Amalgamierhofe (patio) in runden Haufen von etwa 0,30 m Höhe und bis 16 m Durchmesser aufgeschüttet, angefeuchtet, mit Kochsalz bestreut und zum Zwecke inniger Mischung von Menschen oder Maultieren durchgetreten. Nach ein bis zwei Tagen erfolgt ein Zusatz von Magistral (Kupfervitriol und Kochsalz, oder ein chlorierend geröstetes Gemenge von Kupfer- und Schwefelkies) und wiederholtes Durchtreten der Haufen. Endlich wird das nötige Quecksilber gleichmäfsig über die Haufen verteilt, welche nun einen Tag um den andern so lange durchgeknetet werden, bis eine Probe das Ende der Amalgamation (nach 8—60 Tagen) anzeigt. In mit beweglichen Quirlen versehenen Bottichen verwäscht man alsdann das Haufwerk auf Amalgam.

Das Verfahren bietet den Vorteil grofser Produktion, erfordert aber lange Zeit und arbeitet mit grofsen Silber- und Quecksilberverlusten; es beruht auf folgenden Umsetzungen: Aus dem Magistral entsteht Kupferchlorid, welches unter Bildung von in Kochsalz gelöst bleibendem Kupferchlorür gediegen Silber chloriert und auch einen Teil des Schwefelsilbers unter Abscheidung von Schwefel in Chlorsilber überführt. Ein anderer Teil des Schwefelsilbers wird von dem gebildeten Kupferchlorür in Chlorsilber verwandelt, wobei sich Schwefelkupfer und Kupfer abscheidet. Das erzeugte Chlorsilber endlich setzt sich mit Quecksilber in Amalgam und Quecksilberchlorür um, welches bei dem Prozesse verloren geht. ($2NaCl + CuSO_4 = Na_2SO_4 + CuCl_2$; $2CuCl_2 + 2Ag = 2AgCl + Cu_2Cl_2$; $Ag_2S + 2CuCl_2 = 2AgCl + Cu_2Cl_2 + S$; $Ag_2S + Cu_2Cl_2 = 2AgCl + CuS + Cu$; $2AgCl + 4Hg = Ag_2Hg_2 + Hg_2Cl_2$.)

3. Der Kröncke-Prozefs benutzt zur Chlorierung eine heifse Lösung von Kupferchlorür in Kochsalzlauge, welche nicht blofs Schwefelsilber, sondern auch sulfantimon- und sulfarsensaure Salze in Chlorsilber überführt. $3Ag_2S.Sb_2S_3 + Cu_2Cl_2 = 2Ag + 2AgCl + Ag_2S + Sb_2S_3 + 2CuS$. Die Chloration wird in rotierenden Fässern ausgeführt. Die Zersetzung des Chlorsilbers erfolgt, um Quecksilberverluste durch Bildung von Quecksilberchlorür zu vermeiden und gebildetes Kupferchlorid wieder zu reduzieren, durch Quecksilber in Verbindung mit Zink oder Blei:

$$2AgCl + Zn = 2Ag + ZnCl_2$$
$$2CuCl_2 + Zn = ZnCl_2 + Cu_2Cl_2.$$

Kurze Dauer und vorzügliches Ausbringen neben geringen Quecksilberverlusten sind die Hauptvorteile dieses Verfahrens.

4. Das Francke'sche Verfahren (verbesserte Tinaamalgamation) ist seit kurzer Zeit in Bolivia eingeführt worden. Um Silberverluste thunlichst zu vermeiden, wird das Erz nur unvollständig chlorierend geröstet, so dafs etwa 45% des Silbergehaltes als Chlorsilber, der Rest in der Hauptsache als Silbersulfat mit geringen Mengen Antimoniat, Arseniat und unzersetztem Erz vorhanden ist. Das Röstgut gelangt in die mit heifser Kochsalzlösung gefüllte

Tina, einen mit eisernen Reifen umwundenen hölzernen Bottich von etwa 1,80 m Durchmesser, in dem sich ein kupferner Läufer bewegt und dessen Innenwände auch noch gerippte Kupferplatten tragen. Das Silbersulfat geht durch die Kochsalzlauge in Chlorsilber über; dieses und das bereits durch die Röstung erzeugte gelangen durch Chlornatrium in Lösung, aus welcher gebildetes Kupferchlorür Silber reduziert.

$$2(AgCl + NaCl) + Cu_2Cl_2 . NaCl = 2Ag + 2(CuCl_2 . NaCl) + NaCl.$$

Das Quecksilber, welches in verschiedenen Zusätzen in die Tina gegeben wird, bildet mit dem Silber Amalgam. Nach $1\frac{1}{2}$—2 Std. ist das erste Amalgam zu bemerken und nach $2\frac{1}{2}$—$3\frac{1}{2}$ Std. ist die Amalgambildung beendet.

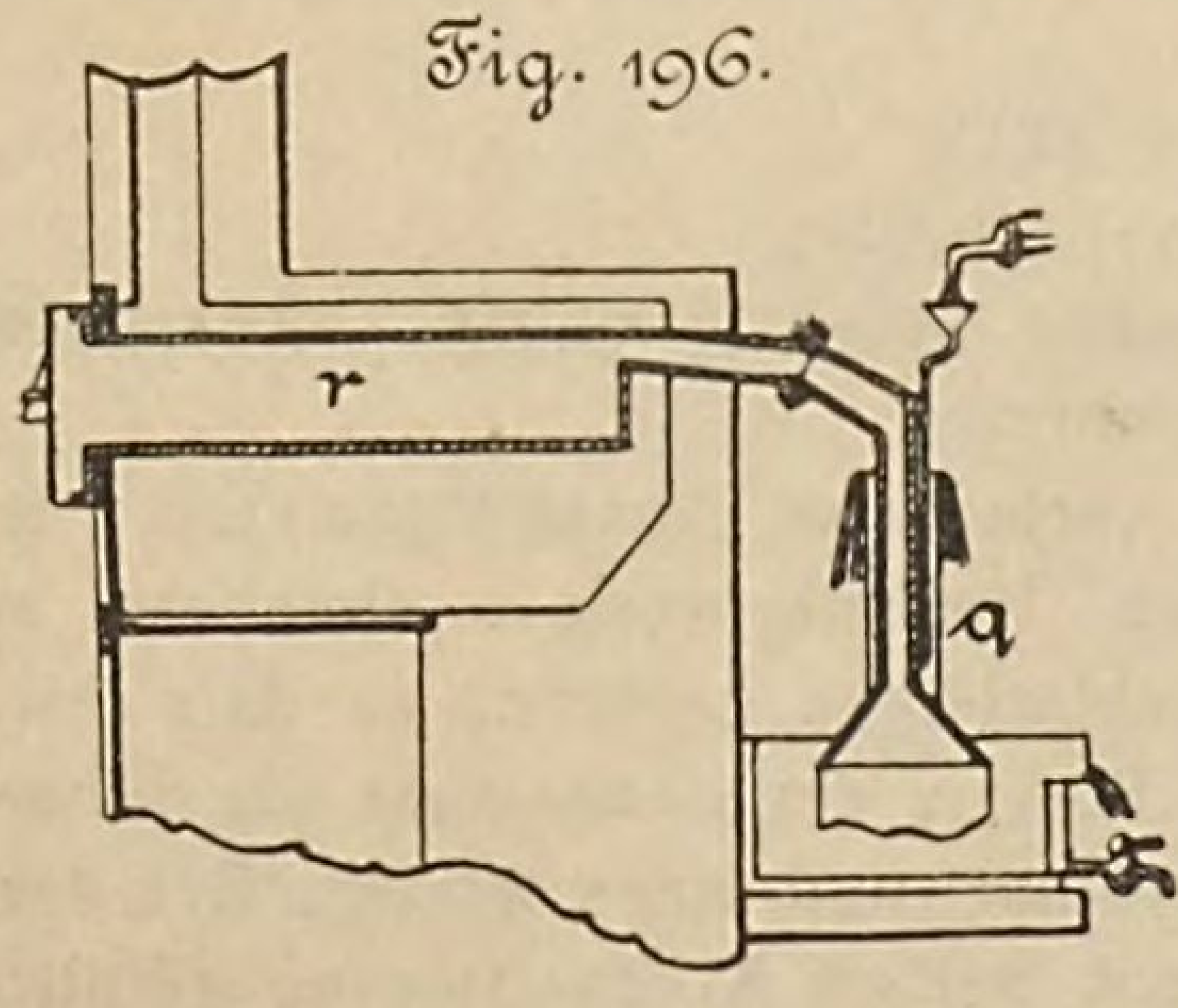
5. Heiſse oder Kesselamalgamation (Cazoprozeſs). In einem Bottich (cazo) mit kupfernem Boden und kupfernem Rührwerk werden die Erze (man kann nur reiche, gediegen Silber und Chlorsilber führende Erze verwenden) mit Kochsalzlauge und Quecksilber unter beständigem Rühren durch ein einfaches Holzfeuer bis zum Kochen erhitzt. Die Zerlegung des Chlorsilbers bewirken hier mit dem Rührwerk verbundene Kupferbarren, wobei gebildetes Kupferchlorid in Berührung mit dem Kupferkessel zu Chlorür reduziert wird, welches auf etwa vorhandenes Schwefelsilber einwirken kann.

6. Arrastra- oder Mühlenamalgamation. Bei dieser werden die Erze, welche das Silber nur in metallischer Form oder als Schwefelsilber enthalten dürfen und frei sein müssen von fremden Schwefelmetallen, mit Wasser und Quecksilber vermahlen und innig zusammengemischt. Das durch Verwaschen gewonnene Amalgam wird wiederholt mit frischem Erz zusammengebracht, bis es eine genügende Menge von Edelmetall aufgenommen hat. Das Verfahren ist sehr unvollkommen.

7. Pfannenamalgamation, Washoe-Prozeſs. Reinere, Chlor- und Schwefelsilber führende Erze mit nur wenig unedlen Metallen werden in eisernen Pfannen mit Quecksilber durch eiserne Läufer unter Zuleitung von Wasserdampf innig zusammengerieben. Die Zerlegung der Silberverbindungen wird hier durch das Eisen und die Anwendung von Wärme bewerkstelligt; gleichzeitig giebt man wohl auch, namentlich bei unreineren Erzen, einen Zusatz chlorierend wirkender Substanzen (Gemenge von Kochsalz und Kupfervitriol u. dergl.). Auf dieselbe Weise verarbeitet der Reese-River-Prozeſs noch unreinere Erze, nachdem dieselben zuvor chlorierend geröstet worden.

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Amalgam wird durch Verwaschen mit Wasser von den in den Amalgamiergefäſsen befindlichen Massen getrennt, dann in Leder- oder Zwillichbeuteln ausgepreſst (mit der Hand, mit Pressen u. s. w.), wodurch man überschüssiges Quecksilber vom Amalgam abscheidet. Das erstere geht in den Prozeſs zurück, während das Amalgam in Röhren- oder Retortenöfen (Fig. 196, r = Retorte, q = Quecksilberkondensationsrohr mit Wasserkühlung) ausgeglüht wird. Die Hitze darf hierbei

Fig. 196.



nur ganz allmählich gesteigert werden, damit keine zu stürmische Quecksilberdestillation eintritt, welche Silberverluste im Gefolge haben würde. Die Quecksilberdämpfe kondensiert man durch Wasserkühlung; das Glühsilber wird raffiniert.

b) Löse- und Fällprozesse. Die verschiedenen zur Ausführung kommenden Methoden gestatten ein verhältnismäſsig vollständiges, rasches und billiges Ausbringen des Silbers, verlangen aber auch reines Ausgangsmaterial und bedürfen einer sorgsamen Leitung. Man führt bei ihnen das Silber in löslichen Zustand (Chlorsilber, Silbersulfat) über, laugt diese Salze aus und fällt dann aus der Lauge das Silber als Metall.

1. Augustin's Prozeſs. Das geeignetste Material dafür sind genügend reine, namentlich von Blei, Zink, Arsen und Antimon freie Kupfersteine. Dieselben werden gepocht und gesiebt und sodann (bei unreinerem, As, Sb haltigem Material nach vorangegangener oxydierender Röstung) mit Kochsalz gemischt und chlorierend geröstet. Zink und Blei veranlassen hierbei die Bildung flüchtiger, das Silber ebenfalls zur Verflüchtigung disponierender Chlorverbindungen, während Arsen und Antimon zusammen mit Silber durch Kochsalzlauge schwer zersetzbare Salze (Arseniat und Antimoniat) geben und damit reiche Rückstände zur Folge haben.

Das Röstgut wird in hölzernen Lauggefäſsen mit doppelten Böden, deren obere durchlöchert, mit Reissig bedeckt und mit Leinwand überspannt sind, mit kalter Kochsalzlauge so lange ausgelaugt, bis die ablaufende Lauge auf blankem Kupferblech keine Fällung mehr giebt. Heiſse Lauge filtriert zwar schneller, empfiehlt sich aber nicht zur Extraktion, weil sie das Chlorsilber nicht schneller, hingegen gleichzeitig mehr fremde Bestandteile löst. Nach dem Abklären der silberhaltigen Lauge läſst man dieselbe zur Abscheidung des Silbers eine Reihe terassenförmig übereinander angeordneter, mit Kupfergranalien gefüllter Fällbottiche passieren ($2\,AgCl + 2\,Cu = 2\,Ag + Cu_2Cl_2$). Das ausgefällte lockere Cementsilber wird mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, gepreſst und eingeschmolzen. Aus der aus den Silberfällgefäſsen abflieſsenden, kupferchlorürhaltigen Lauge scheidet man durch Eisen Cementkupfer ab und benutzt die entkupferte Lauge wieder zur Extraktion. Nach und nach sammelt sich in ihr schwefels. Natrium an, welches man auskrystallisieren läſst und durch Chlorcalcium regenerieren kann. Claudet hat dieses Silbergewinnungsverfahren für die Gewinnung der geringen Silbermengen von Kiesabbränden dahin abgeändert, daſs er den Silbergehalt der Lauge mit einer eben hinreichenden Menge von Jodkalium als Jodsilber abscheidet. Durch Behandlung des letzteren mit Zink wird das Jodsilber zersetzt, wobei sich neben Silber Jodzink bildet, welches man wieder zur Fällung des Silbers mitverwertet. — Gibb sucht das Silber aus der Kochsalzlösung durch partielle Fällung mit Schwefelwasserstoff zu gewinnen.

2. Thiosulfatlaugerei. Das chlorierend geröstete Erz wird mit Natriumthiosulfat (Patera), Calciumthiosulfat (Kiss) oder mit dem

neuerlich von Russel in Vorschlag gebrachten Doppelsalz von Natrium- und Kupferthiosulfat ausgelaugt. Alle diese Salze wirken auf Chlorsilber kräftiger lösend ein als Kochsalzlauge, namentlich wenn sie heifs in Anwendung kommen. Das Russel'sche Doppelsalz ist übrigens im stande, gediegen Silber, Schwefelsilber und die Schwefelarsen- und Schwefelantimonverbindungen des Silbers und zwar energischer als das Chlorsilber aufzulösen, so dafs, wenn letzteres neben den erstgenannten Verbindungen vorhanden ist, zunächst eine Laugung mit Natriumthiosulfat vorausgeht. Aus der Lösung wird das Silber mit Schwefelnatrium oder Schwefelcalcium als Schwefelsilber gefällt und letzteres eingetränkt. Bei der Abscheidung des Silbers durch Schwefelnatrium werden die Laugen ohne weiteres regeneriert: $Ag_2S_2O_3 + 2Na_2S_2O_3 + Na_2S = Ag_2S + 3Na_2S_2O_3$. Im Überschufs zugesetztes Schwefelalkali kann durch Einleiten von schwefliger Säure in Thiosulfat zurückverwandelt werden.

$$2Na_2S + 3SO_2 = 2Na_2S_2O_3 + S.$$

Da Natriumthiosulfat und das Russel'sche Salz auch Gold und Schwefelgold lösen, so kann durch dies Verfahren zugleich ein Goldgehalt der Erze gewonnen werden.

3. Ziervogel'sche Wasserlaugerei. Dieses einfache und sehr billige Verfahren, welches nur für reine und reiche Kupfersteine angewendet wird, beruht auf einer Überführung des Schwefelsilbers in Sulfat und Auslaugen desselben mit saurem Wasser. Die Silbervitriolbildung erheischt eine auf das sorgsamste geleitete oxydierende Röstung, bei welcher der Reihe nach die Sulfate des Eisens, des Kupfers und des Silbers gebildet werden. Eisen- und Kupfersulfat erleiden nun bei weiter gehender Erhitzung eine Zerlegung in Oxyd und Schwefelsäureanhydrid, und besonders das letztere ist es, welches die Bildung von Silbersulfat befördert. Der Verlauf der Röstung wird nach wiederholt genommenen Laugeproben beurteilt; ist eine solche von Kupfersulfat nur noch ganz schwach blau gefärbt, und giebt sie mit verdünnter Kochsalzlösung eine starke Fällung von Chlorsilber, so ist der Röstprozefs vollendet. Bei weiter fortgesetzter Röstung würde auch Silbersulfat unter Abscheidung von Silber, welches der Extraktion mit Wasser entginge, zerlegt werden.

Der granulierte und fein gemahlene Mansfelder Kupferstein mit etwa 70% Cu und 0,33% Ag wird in mehrherdigen Flammöfen mit Gasfeuerung genügend lange bei ganz allmählich gesteigerter Temperatur geröstet. Zum Laugen des 92% des Silbergehaltes als Silber-Vitriol aufweisenden Röstgutes verwendet man schwach mit Schwefelsäure versetzte, Kupfersulfat enthaltende Laugen von der Silberfällung. Schliefslich wird das Silber wie beim Augustin-Prozefs durch Kupfer abgeschieden, gewaschen, zu Kuchen geprefst und nach dem Trocknen derselben in hessischen Tiegeln eingeschmolzen. Den namentlich aus Kupferoxyd

bestehenden Laugerückstand verarbeitet man auf Kupfer; aus der Endlauge scheidet man, nachdem sie längere Zeit immer wieder zum Lösen von Silbersulfat gedient hat, den Kupfergehalt endlich durch Eisen ab.

4. Schwefelsäurelaugerei. Dieselbe wird namentlich für die Silbergewinnung aus Schwarzkupfer und hoch konzentrierten totgerösteten Kupfersteinen angewendet, wobei man oft gleichzeitig die Darstellung von Kupfervitriol im Auge hat. Das Silber bleibt hierbei in dem Löserückstand zurück, welcher in der Regel verbleit wird.

1. Kupfersteinextraktion. In Freiberg wird bei der Konzentration des Kupfersteines, im Hinblick auf die Erzeugung eines eisenfreien Kupfervitrioles, Sorge dafür getragen, dafs der Konzentrationsstein nicht mehr als 0,2% Eisen enthält. Den gepochten und gesiebten Konzentrationsstein mit 70—75% Cu, 3% Pb, 0,48% Ag unterwirft man sodann einer Röstung in Fortschaufelungsöfen so lange, bis alles Kupfer in Oxyd umgewandelt ist. Das fein gemahlene Röstgut, welches das Silber in metallischer Form enthält, wird in mit Hartblei ausgekleideten Lösegefäfsen mit verd. Schwefelsäure (Kammersäure) und Rohlauge (Lauge, aus welcher der auskrystallisierbare Teil des Kupfervitrioles abgeschieden worden ist) unter Zuleitung von Wasserdampf behandelt. Die Oxyde von Kupfer und Eisen gehen in Lösung; Silber, Bleisulfat, Antimonsäure bleiben im Rückstand. Aus der Lösung gewinnt man, nachdem etwa vorhandenes gelöstes Silber durch Kupfer niedergeschlagen worden ist, durch Auskrystallisierenlassen Kupfervitriol; die Rohlauge geht in die Lösegefäfse zurück und wird, wenn sie sich nach und nach mit Eisen gesättigt hat und von ihrem Kupfergehalte durch Eisen befreit worden ist, auf Eisenvitriol versotten. Den in Bottiche abgelassenen Löserückstand kocht man wiederholt mit Wasser und Dampf aus, worauf er nach dem Filtrieren und Trocknen den Bleischmelzprozessen im Hochofen übergeben wird; er enthält das ganze Silber des Steines (3,5%), ferner 46% Pb, 5% Cu.

2. Schwarzkupferextraktion. Das silberhaltige Schwarzkupfer wird zuvörderst von fremden Beimengungen (namentlich von Eisen) durch Verblasen thunlichst befreit und granuliert. Dann läfst man verdünnte heifse Schwefelsäure auf die mit Kupferoxyd überzogenen Granalien einwirken. Sobald die Einwirkung zu Ende ist und eine von Kupfervitriol nicht mehr gefärbte Lauge abfliefst, erzeugt man auf den mit Säure noch benetzten Granalien durch Luftzutritt wieder säurelösliche Oxyde. Auf diese Weise gelingt durch abwechselnde Berührung des Kupfers mit Säure und Luft die Lösung des Metalles, welches immer in neuen Mengen in die Lösegefäfse nachgefüllt wird. Der Löserückstand wird beständig von der Kupfervitriollauge mit fortgeführt und setzt sich in einem mit Blei ausgeschlagenen Gerinne gleichzeitig mit dem Rohvitriol ab. Die Trennung beider erfolgt durch Lösen des Rohvitrioles, aus welchem dann Verkaufsvitriol gewonnen wird. Der Silberschlamm enthält neben 2—3% Silber wiederum Bleisulfat, Kupfer, Antimon und wird wie oben unter 1 angegeben verarbeitet.

Gold.

Das Gold ist eins der am frühesten gekannten Metalle; schon in den ältesten geschichtlichen Überlieferungen wird seiner Erwähnung gethan, und immer bildete es das bevorzugte Material für die Herstellung von wertvollen Schmuckgegenständen und Münzen.

Unter den Gold produzierenden Ländern der Gegenwart stehen die Vereinigten Staaten, Australien und Rufsland an der Spitze; in jüngster Zeit erst sind die ergiebigen Goldfelder Südafrika's (Transvaal) entdeckt worden, welche bestimmt erscheinen, den im allgemeinen eingetretenen Rückgang der Goldproduktion wiederum aufzuhalten. Die Weltproduktion an Gold ist von etwa 200000 kg im Jahre 1862 auf etwa 177000 kg im Jahre 1882 gesunken, so dafs das Gold von den wichtigeren Metallen das einzige ist, welches in diesem Zeitraume eine Abnahme der Produktion zeigt. Hierdurch, sowie durch die Einführung der Goldwährung in Deutschland und den wachsenden Bedarf an Gold für andere als Münzzwecke ist dieses Metall derzeit das kostbarste. Preis von 1 kg 2790 Mk.

Der Wert der Goldproduktion in den gleichen wie beim Silber angegebenen Zeiträumen stellt sich wie folgt:

1493—1850	13105	Millionen Mk.
1851—1875	13270	„ „
1876—1884	14073	„ „

1890 produzierten die

Vereinigten Staaten	49421	kg	
Australien . . .	45767	„	
Rufsland	39412	„	
Transvaal . . .	14877	„	
Österreich-Ungarn .	2152	„	
das Deutsche Reich	1851	„	(aus fremden Erzen)
die Welt . . .	174672	„	

Eigenschaften und Verwendung. Das Gold, das dehnbarste aller Metalle, hat eine prächtige (goldgelbe) Farbe und ist unveränderlich an der Luft (auch wenn sie Schwefelwasserstoff enthält), im Gegensatze zum Silber. Spez. Gewicht 19,31. Schmelzpunkt bei 1075°. Im geschmolzenen Zustande zeigt es wie Kupfer eine meergrüne Farbe. Säuren wirken nicht auf Gold ein; nur Chlor (Brom) und chlorentwickelnde Flüssigkeiten vermögen es aufzulösen. Blei und Wismut in sehr geringen Mengen und noch andere Metalle machen das Gold spröde; hingegen kann es mit Silber und Kupfer legiert werden, ohne erheblich an Dehnbarkeit zu verlieren.

Die Hauptmenge alles gewonnenen Goldes wird zur Herstellung von Goldmünzen verwendet, zu welchem Zwecke man das Metall erst mit

Kupfer legiert, aus den gleichen wie beim Silber angegebenen Gründen. Deutschlands Goldmünzen bestehen aus 900 Teilen Gold und 100 Teilen Kupfer. Das zu Schmucksachen verarbeitete Gold wird entweder mit Silber, Kupfer oder mit beiden Metallen legiert; die Legierungen haben dann weifse, rote oder gemischte „Karatierung.“ Durch verschieden starken Zusatz der Metalle ist man im stande, sehr wechselnde Farbentöne hervorzubringen, gleichzeitig wird damit auch eine Preisermäfsigung erzielt. Den Feingehalt des Goldes gab man früher nach Karaten an, 24karätiges Gold entspricht dem tausendteiligen Feingolde. Vielfach wird Gold auch zum Vergolden und zum Zwecke der Photographie verwendet.

Golderze. Das Gold findet sich meist in gediegenem Zustande (Freigold), fast immer legiert mit Silber, wozu oft noch Kupfer, Eisen, Platin, Quecksilber, treten, entweder auf seiner ursprünglichen Lagerstätte, vorwiegend auf Gängen (Berggold), oder aber in Flüssen und Bächen und in den Goldseifen, auf sekundärer Lagerstätte, welche durch Zertrümmerung und Fortführung der ursprünglichen Lagerstätten entstanden sind (Wasch-, Seifengold). Vererzt tritt das Gold nur selten auf als Schrifterz = Sylvanit (Au Ag) Te_2, Nagyagit und Goldamalgam. Endlich weisen manche Kiese (Eisen- und Kupferkiese), Bleiglanze, Zinkblenden, Antimonite einen geringen Goldgehalt auf.

Gewinnung des Goldes. Die einzelnen Methoden sind abhängig von örtlichen Verhältnissen und zumal von der Menge des in den Erzen enthaltenen Goldes und von der Art, in welcher letzteres in jenen auftritt. Mit Ausnahme des Plattner'schen Goldextraktionsprozesses wird bei allen Goldgewinnungsmethoden, weil Gold immer mit Silber legiert ist, zunächst eine Goldsilberlegierung dargestellt und daraus dann durch die sogenannte Goldscheidung reines Verkaufsgold gewonnen.

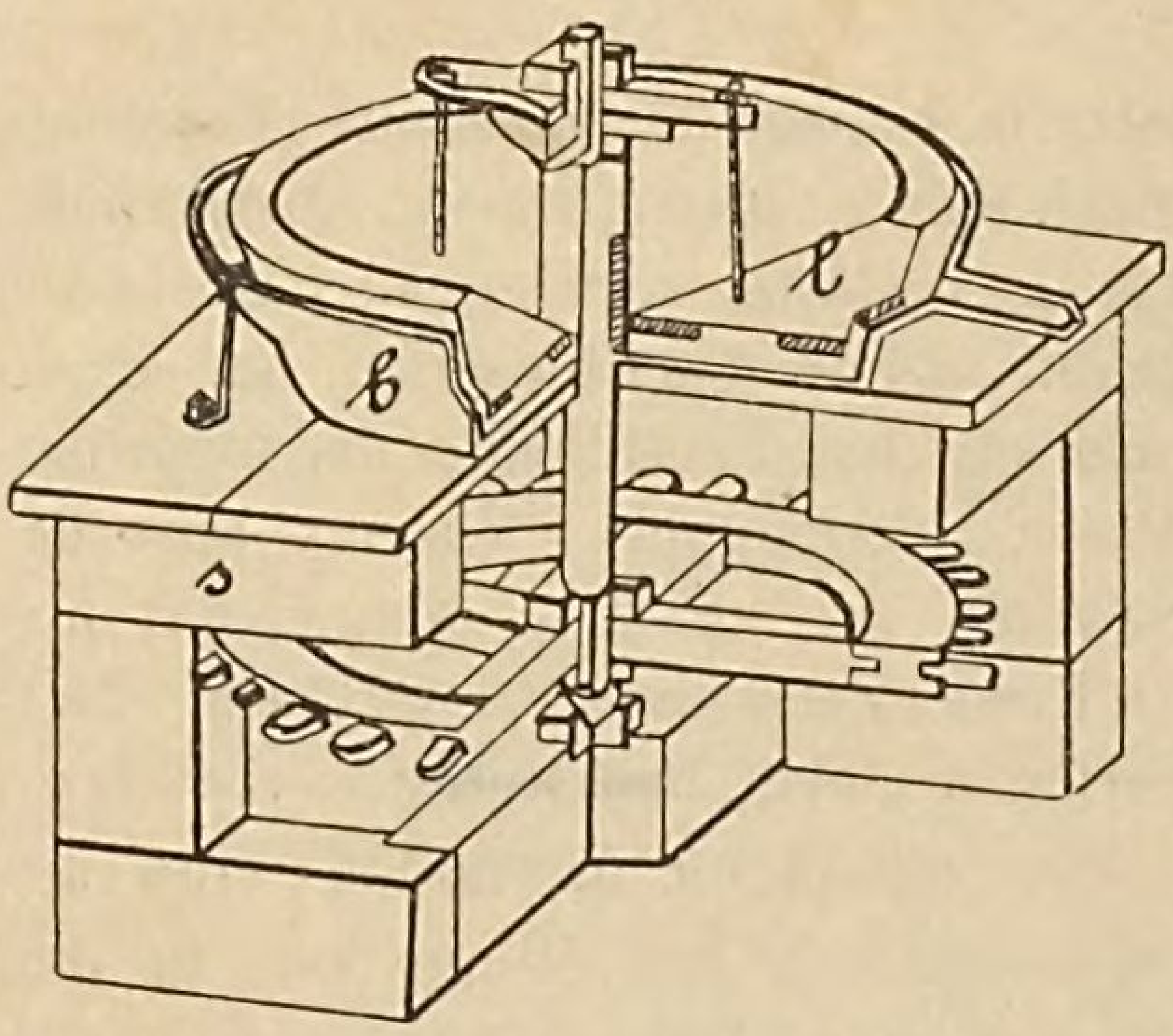
1. Waschprozesse sind besonders anwendbar für Erze, welche das Gold in gediegenem Zustande enthalten, billig und einfach in der Ausführung, aber mit grofsen Goldverlusten verknüpft. Sie beruhen darauf, dafs man die Hauptmenge der erdigen und sandigen, leichteren Bestandteile der Erze mit Hilfe von Wasser wegspült, und somit das Gold in einer geringen Menge verunreinigender erdiger Bestandteile ansammelt, welche, nachdem manchmal vorhandenes Magneteisen mit dem Magnete entfernt worden ist, durch Schmelzen mit Borax, Soda und Salpeter in eine Schlacke übergeführt werden. Der Waschprozefs wird in Schüsseln, Schalen, Trögen mit der Hand oder in maschinell bewegten verschiedenartigen Waschmaschinen vorgenommen. Der goldhaltige Sand des Rheines mit ungefähr 0,00000012 % Gold kann noch gewinnbringend verwaschen werden.

2. Amalgamationsprozesse. Ebenso wie Silber besitzt auch das Gold in hohem Grade die Fähigkeit, sich mit Quecksilber unter Amalgambildung leicht zu vereinigen. Die Amalgamation ist angezeigt bei Erzen, welche frei sind von anderen, leicht amalgamierbaren Metallen: Blei, Wismut, Antimon.

Bei höheren Goldgehalten amalgamiert man in Mörsern, in welchen man das Erz mit Wasser und Quecksilber zusammenreibt.

Ärmere Golderze werden, nachdem sie gepocht und unter Umständen Aufbereitungsprozessen unterworfen worden sind, mit Wasser in Quickmühlen (Fig. 197) gebracht. Es sind das eiserne, auf einem Stuhle s befestigte Schalen (Mühlbottich b), in welchen sich ein hölzerner Läufer l bewegt, der an seiner unteren Seite mit eisernen Kämmen versehen ist; beim Drehen des Läufers bewirken die Kämme ein Durcheinanderrühren des in der Schale befindlichen Quecksilbers mit dem Erze. Es sind in der Regel 2 solcher Mühlen terrassenförmig nebeneinander gestellt, damit das Gold dem Erze sicher entzogen wird. Ein wesentlich höheres Goldausbringen erzielt man mit dem Amalgamator von László; derselbe unterscheidet sich von den älteren Tiroler oder Siebenbürger Goldmühlen in der Hauptsache dadurch, dafs der Mühlbottich durch konzentrische Wände in 3 Abteilungen geteilt ist, wodurch das in Wasser suspendierte Erz gezwungen ist, mehrere Male auf- und niederzusteigen und dadurch längere Zeit mit dem Quecksilber in Berührung zu bleiben.

Fig. 197.



Auch in Fässern und anderen verschieden konstruierten Apparaten führt man Amalgamationsprozesse aus. Neuerdings wird in den Vereinigten Staaten von Nordamerika bei der Amalgamation mit bestem Erfolge derart verfahren, dafs man die Golderze in den Pochwerken bereits unter Zusatz von Quecksilber nafs pocht und dann die abfliefsende Pochtrübe über terrassenförmig unter einander angeordnete Tröge, die mit amalgamierten Kupferplatten ausgesetzt sind, leitet. Auf den letzteren bildet sich Goldamalgam, welches man durch Abkratzen gewinnt. Ein Zusatz von Natriumamalgam zum Quecksilber erhöht bei allen diesen Prozessen die Wirksamkeit des letzteren, indem das Natrium Oxydation und Schwefelung des Quecksilbers und damit die Bildung von sogenanntem „zerschlagenen“ Quecksilber verhütet; gleichzeitig soll auch die Verwandtschaft des Quecksilbers zum Golde eine Steigerung erfahren. Goldhaltige Kiese müssen vor der Amalgamation erst oxydierend oder chlorierend geröstet werden, damit das Gold in einen amalgamierfähigen Zustand (in metallisches Gold oder Chlorgold) übergeführt werde.

Aus dem Amalgame gewinnt man dann in der beim Silber angegebenen Weise, durch Ausglühen, das Gold.

3. S c h m e l z p r o z e s s e. Dieselben sind für die Zugutemachung eigentlicher Golderze, welche neben Gold andere Metalle in gewinnbarer

Menge nicht enthalten, kaum üblich. Alle die Schmelzprozesse aber, die beim Blei, Kupfer und Silber betrachtet worden sind und welche die Gewinnung von Silber zum Zwecke haben, liefern, sofern die verschmolzenen Erze Gold enthalten, ein güldisches (goldhaltiges) Silber, weil das Gold bei allen diesen Prozessen der unzertrennliche Begleiter des Silbers ist. So also kann insbesondere bei Blei- und Silberschmelzprozessen ein gold-silberhaltiges Werkblei, bei Kupferschmelzprozessen ein gold-silberhaltiger Kupferstein, bez. eben solches Schwarzkupfer gewonnen werden; manchmal werden bei den genannten Prozessen die noch goldhaltigen Rückstände von der Amalgamation mitverarbeitet.

4. Der Chlorextraktionsprozefs wurde von Plattner zur Entgoldung sehr armer Arsenkiesabbrände mit 20 g Gold in 1000 kg Erz in Vorschlag gebracht und hat in neuerer Zeit, nachdem er längere Zeit ziemlich unbeachtet geblieben war, die verdiente Beachtung gefunden. Er beruht auf der Überführung des metallischen Goldes in wasserlösliches Chlorgold und Fällen des Goldes mit verschiedenen Fällungsmitteln. Goldhaltige Quarze können ohne weiteres der Extraktion unterworfen werden. Erze mit Schwefel-, Arsen- und Antimonmetallen müssen zur Entfernung des Schwefels, Arsens und Antimons gut geröstet werden, weil diese 3 Elemente viel Chlor binden; die Röstung mufs so geleitet werden, dafs Knotenbildung im Röstgute, durch welche Gold eingeschlossen und der Extraktion entzogen wird, nicht eintreten kann. Das zur Extraktion verwendete Chlor darf keine Chlorwasserstoffsäure enthalten, weil letztere bei nicht gut geführter Röstung aus noch vorhandenen Schwefelmetallen Schwefelwasserstoff entbindet, welcher bereits gebildetes Chlorgold zersetzt; aus gleichem Grunde mufs die Bildung von Eisenchlorür (welches sich aus von den Pochstempeln herrührendem Eisen bilden kann; das durch Rösten gebildete geglühte Eisenoxyd wird nur schwer angegriffen) thunlichst vermieden werden. Durch die Salzsäure gehen auch andere Metalle in Lösung über, welche mit dem Golde zum Teil gefällt werden und dasselbe verunreinigen können; daher ist eine sorgfältige Reinigung des Chlorgases erforderlich.

Die Extraktion wird derart ausgeführt, dafs man in mit Paraffin, Pech oder Teer ausgekleidete Holzgefäfse mit doppeltem Boden (der obere ist durchlöchert, und zwischen beiden befindet sich ein Quarzfilter) das nur wenig angefeuchtete pulverförmige Erz einschüttet und nach dem Aufdichten eines Deckels auf das Fafs längere Zeit von unten Chlor einleitet. Sobald sich durch eine Öffnung im Deckel Chlor deutlich erkennen läfst, stellt man die Gaszufuhr ab, spundet das Gefäfs zu und überläfst es längere Zeit sich selbst. Dann wird das Chlorgold mit Wasser ausgelaugt und aus der Lösung das Gold mit Eisenvitriol, schwefeliger Säure, Holzkohle metallisch oder durch Schwefelwasserstoff als Schwefelgold gefällt.

Munktell hat die Entwickelung des Chlors in den Lösegefäfsen selbst

vorgeschlagen; er entwickelt dasselbe aus Chlorkalk und Salz- oder Schwefelsäure und meint, dafs das Chlor in statu nascendi schnellere Lösung des Goldes herbeiführe.

Pollock chloriert das Gold unter Benutzung von hydraulischem Druck; er beschickt einen mit Kautschuk ausgekleideten drehbaren Stahlcylinder mit Golderz, Chlorkalk und Natriumbisulfat und verdrängt alle Luft, welche die Fähigkeit des Chlors, Gold zu lösen, vermindert, durch Wasser mit Hilfe eines Dampfinjektors. Erze mit 8 g Gold in der Tonne sollen auf diese Weise gewinnbringend verarbeitet werden können.

Patera verwendet, um bei dieser Methode der Goldgewinnung gleichzeitig auch vorhandenes Silber zu Gute machen zu können, eine mit Chlor gesättigte Kochsalzlösung zur Extraktion beider Metalle, Russel hingegen, nachdem das Erz chlorierend geröstet worden ist, Lösungen von Thiosulfaten (s. Silber).

In Transvaal ist jetzt neben anderen auch der Cyanidprozefs von Mc. Arthur-Forrest in Anwendung gekommen, welcher auf der Löslichkeit des Goldes und Schwefelgoldes in Cyankalium beruht. Man behandelt die Erze mit einer Lösung, welche $^1/_2$—2% Cyankalium enthält. Das Gold wird mittels Zink oder elektrolytisch ausgefällt.

Scheidung des Goldes vom Silber.

Wie bereits erwähnt, ist fast alles durch die verschiedenen Prozesse gewonnene Gold silberhaltig; durch die Goldscheidung, welcher auch alles güldische Silber unterworfen wird, geschieht die Trennung des Goldes vom Silber.

a) Goldscheidung auf trocknem Wege mit Hilfe von Chlor nach Miller. Es eignet sich dies Verfahren für Gold mit 5—30% Silber und 1—2% anderen Metallen (Cu, Sn u. s. w.). Etwa 7 kg Gold werden in einem mit einer Boraxglasur versehenen Thontiegel, welcher in einen zweiten eingesetzt ist, in einem Windofen eingeschmolzen. Nachdem dies geschehen, wird das Metallbad mit Borax bestreut und durch ein bis nahe auf den Boden des Tiegels reichendes Thonrohr Chlor eingeleitet. Zunächst entweichen (in eine Esse) die Chloride der unedlen Metalle, dann bildet sich Chlorsilber, welches schliefslich als bläulicher Dampf sich verflüchtigt. Sobald dies geschieht (nach etwa $1^1/_2$ Stunde, eine in den Tiegel hineingehaltene weifse Thonpfeife wird dann bräunlich beschlagen), unterbricht man die Chlorzuführung, läfst das Gold erstarren und giefst das noch flüssige Chlorsilber ab. Das Gold weist einen Feingehalt von 991—997 Tausendteilen auf. Aus dem noch goldhaltigen Chlorsilber wird das Gold mit einem geringen Teile Silber durch Schmelzen mit Borax und Soda gewonnen; die Hauptmenge des nun entgoldeten Chlorsilbers bleibt unzersetzt und wird durch Elektrolyse auf Silber verarbeitet. Die Tiegelreste, Schlacken u. s. w. werden gepocht und amalgamiert.

b) Goldscheidung auf nassem Wege.

α. durch Salpetersäure (Quartation). Die letztere Bezeichnung rührt daher, dafs man früher annahm, es müsse bei dieser Art der Trennung

des Goldes von Silber das Verhältnis des ersteren zum letzteren 1 : 3 sein, während jetzt erwiesen ist, dafs die vollständige Scheidung auch bei einem Verhältnisse 1 : $1^3/_4$ noch gelingt. Goldreichere Legierungen erfordern ein Zusammenschmelzen mit Silber, goldärmere eine Anreicherung des Goldes, z. B. durch den Pfannenschmied'schen Prozefs, bei welchem man die Goldsilberlegierung mit $^1/_8$ ihres Gewichtes an Schwefel schmilzt. Es bildet sich wegen der grofsen Verwandtschaft des Silbers zum Schwefel oben eine Schicht Schwefelsilber (Plachmal), während darunter eine nun goldreichere Legierung sich befindet. Das immer goldhaltige Plachmal wird durch Aufstrich von Glätte partiell unter Abscheidung von Silber zersetzt, welches das Gold des ersteren aufnimmt und mit der bereits goldreicheren Legierung sich vereinigt. Durch mehrfache Wiederholung des Verfahrens erhält man schliefslich eine für die Goldscheidung hinreichend angereicherte Legierung und einen Schwefelsilber und Schwefelblei enthaltenden Stein, welcher durch Eisen zersetzt werden kann. Die für die Quartation geeignete Silberlegierung wird granuliert und in Glas-, Porzellan- oder Platinretorten, welche eine Vorlage haben, mit der anderthalbfachen Menge Salpetersäure von 38° B. behandelt. Die salpetersaure Lösung wird abgegossen und das rückständige Gold nochmals mit Säure digeriert, worauf man letzteres nach genügendem Aussüfsen mit Borax und Salpeter einschmilzt. Vollständig silberfreies Gold wird durch die Quartation nicht erhalten. Die Silberlösung befreit man durch Destillation von überschüssiger Salpetersäure und gewinnt aus ihr durch Eindampfen und Glühen, durch Fällen mit Kupfer oder mit Kochsalz das Silber als Metall- oder Chlorsilber, welch letzteres noch reduziert werden mufs. Weit billiger und einfacher als die Quartation ist

β. die Goldscheidung durch Schwefelsäure (Affination), welche sich fast in allen Goldscheideanstalten eingebürgert hat. Sie setzt raffinierte Goldsilberlegierungen voraus, deren Goldgehalt von 600 Tausendteilen auf 3 herabgehen kann, und welche nicht mehr als 100 Tausendt. Kupfer enthalten. Das granulierte Scheidegut wird in Posten bis zu 500 kg in gufseisernen bedeckten Kesseln (bei kleinerem Betriebe auch in Porzellan- oder Platingefäfsen) mit konz. Schwefelsäure von 66° B. gekocht.

$$Au_nAg_2 + 2H_2SO_4 = Au_n + Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Man verwendet einen geringen Überschufs von Schwefelsäure, um das breiartige Silbersulfat in Lösung zu erhalten, weil letzteres im andern Falle leicht Teilchen der Legierung oder Goldpartikelchen einhüllt und damit die vollständige Auflösung des Silbers oder das Absetzen der feinen Goldpartikelchen hindert. (Die entweichende schweflige Säure kann durch Einleiten in mit Eisenabfällen gefüllte und mit Wasser berieselte Türme auf Eisenvitriol verarbeitet oder in anderer Weise ver-

wertet werden.) Ist die Lösung beendet, so wird die Silbersulfatlösung abgehebert oder ausgeschöpft, der goldhaltige Rückstand aber wiederholt mit Schwefelsäure ausgekocht und endlich in Porzellangefäfsen mit heifsem Wasser ausgewaschen. Das so erhaltene Gold jedoch enthält noch 40 bis 45 Tausendteile Silber und mufs weiter gereinigt werden. Man glüht es zu dem Ende mit saurem schwefels. Natrium, wodurch der gröfste Teil des zurückgehaltenen Silbers in Sulfat übergeführt wird. Durch Schmelzen mit Salpeter kann das vorher ausgewaschene Gold von den letzten Anteilen Silbers beinahe völlig befreit werden; auch geht dabei ein etwa vorhandener geringer Platingehalt als Platinoxydkalium in die Schmelzschlacke.

Aus der Silbersulfatlösung, welche bei einem Kupfergehalte des Scheidegutes immer zugleich Kupfervitriol enthält, läfst sich das Silber auf verschiedene Weise gewinnen. Zunächst durch Fällung mit Kupfer. Man erhitzt die schwefels. Silberlösung nach gehöriger Verdünnung auf 20—24° B. (schwefels. Silber ist schwer löslich) in mit Bleiblech ausgekleideten Bottichen durch Wasserdampf nahe bis zum Sieden und fügt unter beständigem Umrühren Kupferblech hinzu; giebt eine Probe der Lauge mit Chlornatrium keinen Niederschlag mehr, so ist die Fällung beendet. Das ausgefällte schlammförmige Cementsilber wird ausgewaschen, in einer hydraulischen Presse zu Kuchen geprefst (zur Entfernung des Wassers), getrocknet und dann eingeschmolzen unter Zusatz von etwas Glas, welches Spuren von Blei in die Schlacke überführen soll. Die saure, beim Fällen entstandene Kupfervitriollauge benutzt man so lange zur Verdünnung neuer Mengen von Silbersulfatlösung, bis sie an schwefels. Kupfer angereichert ist; dann wird sie auf Kupfervitriol versotten. Mehrorts wird das schwefelsaure Silber durch Eisen reduziert, nachdem man es unter Zusatz von etwas Wasser zur Krystallisation gebracht hat. Die saure Mutterlauge vom Krystallisieren dient nach dem Klären wieder zum Lösen neuer Mengen des Scheidegutes; in den mit Wasser angerührten Silbersulfatschlamm rührt man Eisenschnitzel ein, wobei sich unter starker Wärmeentwickelung Silber abscheidet. Durch vorsichtigen Eisenzusatz läfst sich gerade alles Silber fällen, während Kupfer noch in Lösung bleibt. Auch Eisenvitriol verwendet man zur Fällung des Silbers; man erhält dabei, indem man heifse Eisenvitriollösung auf die in einem mit doppeltem Boden versehenen Gefäfse befindlichen Silbervitriolkrystalle laufen läfst, zunächst eine von Kupfer blau gefärbte Lösung, welche getrennt aufgefangen wird und darauf eine Eisenoxydsulfat haltende Lauge, die durch Eisen in das Oxydulsalz zurückverwandelt wird. Sobald reine Eisenvitriollösung abläuft, ist die Ausscheidung des Silbers vollzogen.

Hochfeines Gold mit 999,8—1000 Tausendteilen wird erhalten einmal,

wenn man das bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure erfolgende Gold in Königswasser löst und das Chlorgold mit Eisenvitriol oder Eisenchlorür fällt oder durch Zuhilfenahme der Elektrolyse. Bei dieser hängt man das zu scheidende Gold in Blechform als positiven Pol in eine neutrale Goldchloridlösung; als negativer Pol dient ein Feingoldblech. Durch den elektrischen Strom wird die Anode aufgelöst; die Verunreinigungen des Goldes, z. B. Platin, andere Platinmetalle u. s. w. fallen zu Boden, das Gold wandert an die Kathode, welche man nach beendeter Zersetzung einschmilzt.

γ. Elektrolytische Goldscheidung nach Moebius. Das goldhaltige Silber, welches ziemlich rein sein und einen Feingehalt von wenigstens 950 Tausendteilen besitzen mufs, wird in Plattenform in Musselinsäcke gehüllt und bildet die Anoden; als Kathoden dienen Silberbleche und der Elektrolyt besteht aus einer salpetersauren Lösung von Silber- und Kupfernitrat. Das sich an den Kathoden in Krystallen abscheidende Silber wird durch ein an den ersteren sich hin und her bewegendes Holzgitter beständig entfernt, damit keine leitende Verbindung zwischen den Elektroden eintritt; es ist sehr rein und zeigt nach dem Einschmelzen 999—1000 Feingehalt. In den Musselinsäcken sammelt sich das Gold des Scheidesilbers an, daneben etwa vorhandenes Platin, Antimon, Blei (letzteres als Superoxyd); durch Umschmelzen befreit man das Gold von seinen Verunreinigungen. Der Elektrolyt reichert sich allmählich mit Kupfer an und bedarf hin und wieder der Erneuerung, damit sich an den Kathoden kein Kupfer abscheidet.

Scheidung des Goldes vom Silber und Kupfer. Wie bereits erwähnt, soll eine zu scheidende Goldsilberlegierung nicht mehr als hundert Tausendteile Kupfer enthalten. Bei höherem Gehalte daran mufs der Legierung Silber zugeschmolzen werden, wodurch sich die Scheidekosten erheblich vermehren.

Röfsler entfernt daher das Kupfer vor der Scheidung derart, dafs er die Legierung mit einer zur Schwefelung des Kupfers und auch des Silbers hinreichenden Menge Schwefel in einem Graphittiegel zusammenschmilzt, wobei sich ein Gold und viel Schwefelsilber haltender Kupferstein bildet. Durch Aufleiten von Luft auf den mittlerweile bedeckten Tiegel wird zunächst das Schwefelsilber unter Bildung von Metall und schwefliger Säure, die zur Schwefelsäuredarstellung verwendet wird, zerlegt; das metallische Silber nimmt das Gold auf und geht auf den Boden des Tiegels, darüber befindet sich eine Decke von Halbschwefelkupfer mit wenig Schwefelsilber, welche von der Goldsilberlegierung abgehoben und für sich verarbeitet wird. Mit dem Silber wird immer auch etwas Kupfer abgeschieden, welchem aber durch noch vorhandenes Schwefelsilber Gelegenheit geboten ist, sich sofort wieder zu schwefeln.

Platin.

Mit Sicherheit ist das Platin (platina ist das spanische Diminutiv von plata = Silber) erst im vorigen Jahrhundert in Neugranada entdeckt worden, obwohl es bereits 2 Jahrhunderte früher scheint erwähnt worden zu sein. Die französischen Chemiker Deville und Debray haben sich das Hauptverdienst um die Kenntnis des Platins erworben und dieses Metall, nachdem sie es in gröſseren Mengen schmelzen gelehrt, für die chemische Industrie verwendbar gemacht.

Gegenwärtig produziert Ruſsland das meiste Platin; die Ausbeute daran betrug im Jahre 1889 2636 kg, gegenüber einer Weltproduktion von etwa 4000 kg. Der Preis eines Kilogrammes stellt sich auf etwa 1800 Mk.

Eigenschaften und Verwendung. Das Platin ist ein grauweiſses, stark glänzendes Metall vom spez. Gewichte 21,3. Es besitzt ziemlich groſse Härte und sehr groſse Festigkeit, hinsichtlich welcher es dem Schmiedeeisen kaum nachsteht; seine Geschmeidigkeit kommt der des Kupfers nahe. Kleine Beimengungen von Iridium und andern Metallen (Kohlenstoff) machen das Platin spröde. Sein Schmelzpunkt liegt bei 1775°. In heller Weiſsglut ist es schweiſsbar, vor dem Knallgasgebläse schmelzbar. In fein verteiltem Zustande, als Platinschwamm oder Platinmohr, besitzt es in hohem Maſse die Eigenschaft, Gase und besonders Sauerstoff auf sich zu verdichten, wodurch es zu einem kräftigen Oxydationsmittel wird. Mit dem Golde teilt das Platin die gröſste Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien; von Säuren wird es nicht angegriffen, nur Königswasser vermag es aufzulösen; auch Alkalien und Salpeter in schmelzendem Zustande oxydieren Platin. Alle die erwähnten vorzüglichen physikalischen und chemischen Eigenschaften machen dieses Metall dem Chemiker und der chemischen Industrie unentbehrlich, und die Möglichkeit der Verwendung des Platins ist von groſser Bedeutung für die Entwickelung der wissenschaftlichen und technischen Chemie gewesen. In Form von Draht, Blech, Schalen, Tiegeln, Röhren, Retorten u. s. w. findet es die manchfachste Anwendung. Die Ausprägung von Platinmünzen ist, nachdem sie 1827—1845 in Ruſsland bestanden hat, wieder aufgegeben worden wegen des schwankenden Wertes und der unscheinbaren Farbe des Platins, obwohl seine sonstigen Eigenschaften es zu einem ganz geeigneten Münzmetall machen. Auch in der Photographie, in der Keramik und zur Herstellung von Spiegeln an Stelle des Amalgams wird Platin verwendet. Von den Legierungen des Platins ist besonders diejenige mit Iridium von Interesse, welche Deville zur Anfertigung der französischen Normalmetermaſsstäbe hergestellt hat; sie besteht aus 89,44 % Pt, 10,37 Ir, 0,06 Rh, 0,006 Fe, 0,13 Cu. Für

Uhrenteile, welche nicht magnetisch sein und nicht rosten sollen, empfehlen sich an Stelle von Stahl Legierungen des Platins mit Kupfer, Nickel, Wolfram und anderen Metallen.

Platinerze. Das Platin kommt nur gediegen vor und zwar regelmäfsig legiert mit den andern Platinmetallen: Iridium, Palladium, Rhodium, Osmium und Ruthenium, sowie mit Eisen und Kupfer; es findet sich immer auf sekundärer Lagerstätte im Sande von Flüssen oder in Seifen in Form von Körnchen, Blättchen, selten gröfseren Klumpen, vergesellschaftet mit Gold, Titan-, Chrom- und Magneteisen, Serpentin und Quarz.

Gewinnung des Platins. Der Platinsand wird zunächst wie der Goldsand durch Waschen aufbereitet, wobei man gröfsere Gold- und Platinstücke aussucht. Das an Platin bez. an Gold reichere Produkt unterwirft man sodann zur Entfernung des Goldes der Amalgamation; man erhält so, nachdem noch durch einen Magneten das Magneteisen ausgezogen worden ist, das Rohplatin mit etwa 75 % Pt. Ein russisches Rohplatin bestand nach Deville aus 76,4 Pt, 4,3 Ir, 0,3 Rh, 1,4 Pd, 0,4 Au, 4,1 Cu, 11,7 Fe, 0,5 Osmirid, 1,4 Sand.

Die Weiterverarbeitung des Rohplatins geschieht auf verschiedenem Wege.

Man glüht das Rohplatin und extrahiert es danach mit Salzsäure, löst mit kaltem Königswasser das Gold, filtriert ab und behandelt den Rückstand abermals mit Königswasser. In Lösung gehen Platin, Palladium, Rhodium, eine geringe Menge Iridium, Osmium als Osmiumsäure, während Osmirid, Ruthenium, Chrom- und Titaneisen ungelöst bleiben. Aus der Lösung wird zunächst die Osmiumsäure durch Destillation, das Palladium als Cyanpalladium durch Cyanquecksilber entfernt, worauf nach Konzentration der Lösung das Platin und Iridium als ein Gemenge von Platin- und Iridsalmiak gefällt werden. Dies Gemenge wird geglüht und man erhält nun einen Iridium haltigen Platinschwamm, welchen man in einer Eisenform zusammenprefst, glüht und bei Weifsglühhitze durch Hammerschläge zusammenschweifst oder im Kalktiegel (derselbe besteht aus 2 ausgehöhlten, auf einander passenden Stücken gebrannten Kalkes, deren oberes eine Öffnung zur Einführung des Gebläserohres und deren unteres eine seitliche Ausgufsöffnung besitzt) mit einer Sauerstoff-Leuchtgasflamme schmilzt.

Man erhält auf diese Weise ein Platin mit geringem Iridiumgehalt, welcher für die technische Verwendung des Platins nicht ohne Vorteil ist, weil er jenem eine noch gröfsere Widerstandsfähigkeit gegen chemische und mechanische Einflüsse verleiht.

Deville und Debray haben zur Gewinnung eines unreinen, noch mit Iridium und Rhodium legierten Platins folgendes Verfahren auf trocknem Wege angegeben. Das Platinerz, etwa 100 kg, wird mit der gleichen Menge Bleiglanz auf der Mergelherdsohle eines kleinen Flammofens unter stetem Umrühren eingeschmolzen. Es bildet sich eine Bleiplatinlegierung und ein Bleistein; Osmiridium legiert sich nicht mit Blei und findet sich als unterste Schicht auf

der Sohle des Ofens. Durch Zusatz von Glätte wird der Bleistein zersetzt, worauf man die Massen sich setzen läſst, die gebildete Schlacke abzieht und das Platinblei von dem zu Boden gegangenen Osmirid abschöpft. Nach dem Abtreiben der Platinbleilegierung, wobei sich aber das Blei nicht vollständig entfernen läſst, erfolgt ein Schmelzen des noch Blei und andere Metalle haltenden Platins im Kalkofen mit der Sauerstoff-Leuchtgasflamme. Blei, Schwefel, Arsen, Gold, Palladium, Osmium, Silber, Kupfer und Eisen werden hierbei zum Teil verflüchtigt, zum Teil durch den Kalk verschlackt. Rhodium und Iridium bleiben beim Platin und müssen auf nassem Wege entfernt werden.

Matthey schmilzt das unreine Verkaufsplatin mit der sechsfachen Menge Blei zusammen und behandelt die granulierte Legierung mit verdünnter Salpetersäure, wobei ein graues Pulver, bestehend aus Platin und Blei, Iridium, Rhodium und geringen Mengen anderer Metalle, erhalten wird. Durch Behandlung mit Königswasser gehen Blei, Platin mit Rhodium in Lösung, Iridium bleibt als glänzende krystallinische Substanz zurück. Blei wird nun durch Schwefelsäure entfernt, Platin und Rhodium mit Chlorammonium gefällt. Den Rhodiumhaltigen Platinsalmiak glüht man noch mit saurem schwefelsaurem Kalium, wodurch man wasserlösliches schwefelsaures Rhodiumkalium und Platinschwamm erhält, welcher völlig rein sein soll.

Quecksilber.

Das Quecksilber wird zuerst um 300 v. Chr. erwähnt; seine Darstellung und Eigenschaften sind verhältnismäſsig früh erforscht worden. Im Mittelalter beschäftigten sich besonders die Alchymisten mit diesem Metall, dessen Festwerdung durch Kälte in der 2. Hälfte des vorigen Jahrhunderts entdeckt ward. Spanien (Almaden) und Österreich (Idria) produzierten bis 1848 das meiste Quecksilber; in diesem Jahre wurden die mächtigen Zinnoberlagerstätten Californiens (Neu-Almaden) gefunden, welches manche Jahre das meiste Quecksilber auf den Markt gebracht hat; auch in Italien und Peru wird Quecksilber gewonnen. Der Versand des Quecksilbers geschieht in schmiedeeisernen etwa 34,5 kg fassenden Flaschen. Der Preis eines Kilogramms Quecksilber beträgt gegenwärtig etwa 6 Mark und wird fast ausschlieſslich vom Hause Rothschild (London) bestimmt, welches den Quecksilbermarkt beinahe völlig beherrscht.

Die Vereinigten Staaten	lieferten 1891	893	Tonnen
Spanien	„	1556	„
Österreich	„	517	„
Ruſsland	„	276	„
Italien	„	358	„

Eigenschaften und Verwendung. Das Quecksilber ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall, hat silberweiſse Farbe und starken Metallglanz. Sein spez. Gewicht beträgt 13,6. Bei -40^0 wird es fest und dann hämmerbar, bei 360^0 siedet es, verdunstet

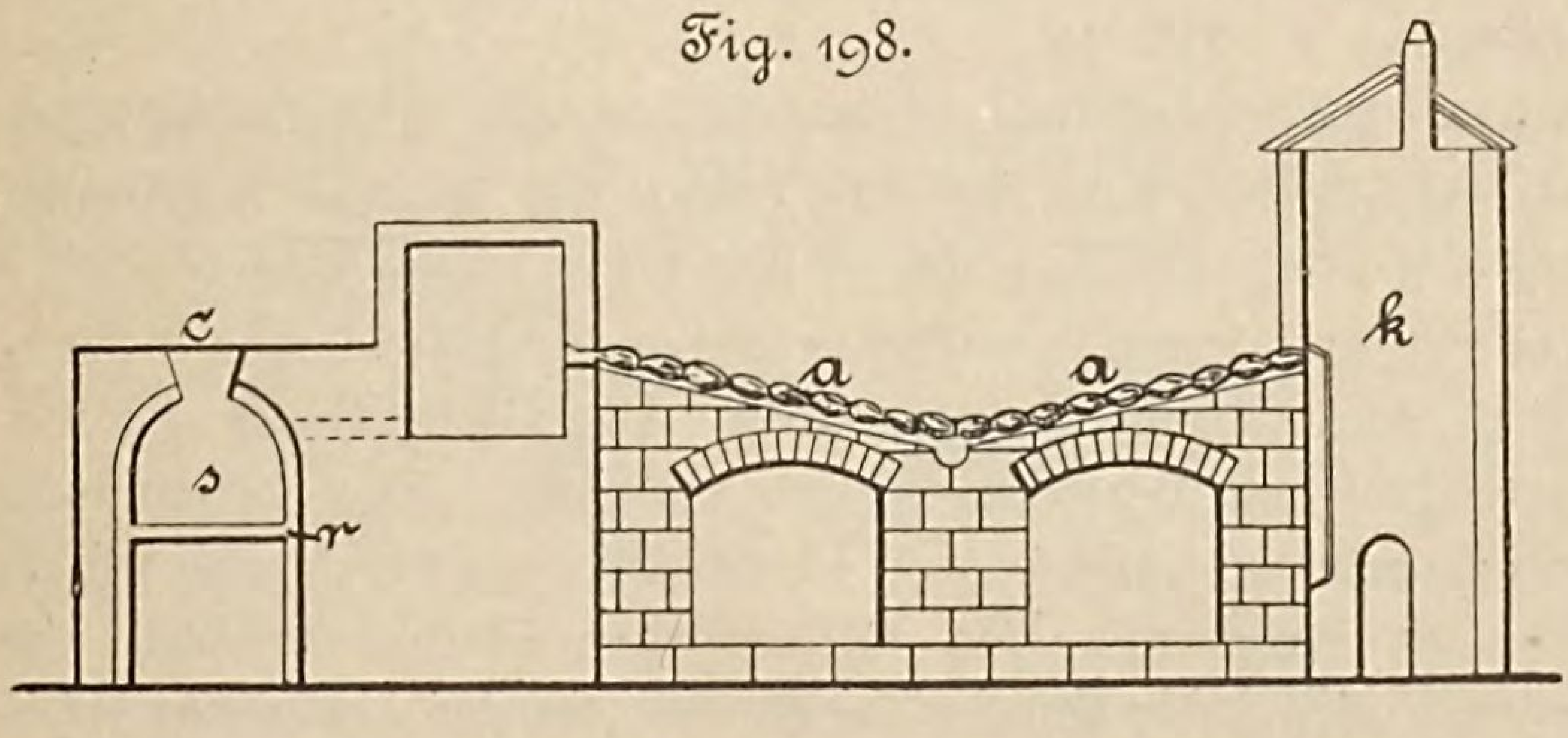
aber schon bei gewöhnlicher Temperatur. Von grofser Wichtigkeit für die Metallurgie ist die Eigenschaft des Quecksilbers, sich mit anderen Metallen, insbesondere Gold und Silber, zu Amalgamen zu verbinden; daher findet es bei der Gold- und Silbergewinnung die Hauptverwendung. Aufserdem wird es gebraucht zur Herstellung manchfacher physikalischer Instrumente, als Sperrflüssigkeit bei chemischen Arbeiten und zu medizinischen Zwecken. Neben dem Gold- und Silberamalgame ist noch von Bedeutung das Zinnamalgam (23 Teile Zinn, 77 Teile Quecksilber), welches zum Belegen der Spiegel benutzt wird. Von den Salzen des Quecksilbers sind die wichtigsten der künstliche Zinnober (S. 498), sowie des Quecksilberchlorid (Sublimat) und das Chlorür (Calomel).

Quecksilbererze: Das Haupterz für die Quecksilbergewinnung ist der Zinnober (HgS) mit 86,2% Quecksilber. Selten kommt der Zinnober derb vor, häufiger eingesprengt oder als Anflug auf Gesteinen, welche man in Idria als Quecksilberlebererz, Ziegelerz und Korallenerz bezeichnet; auch quecksilberhaltige Fahlerze, welche bis 17,0% Quecksilber aufweisen, müssen zu den Quecksilbererzen gezählt werden.

Gewinnung des Quecksilbers: Die Abscheidung dieses Metalles aus dem Zinnober erfolgt einmal durch Röstuug, bei welcher der Schwefel zu schwefliger Säure oxydiert, das Quecksilber dampfförmig entwickelt und dann in den verschiedensten Kondensationsapparaten (gemauerte oder aus Eisen hergestellte Kammern, Eisenröhren u. s. w.) verdichtet wird: $HgS + 2O = Hg + SO_2$, oder derart, dafs man den Zinnober mit Eisen oder Kalk in der Wärme zersetzt und das entweichende Quecksilber wiederum kondensiert: $HgS + Fe = Hg + FeS$ oder $4HgS + 4CaO = 4Hg + 3CaS + CaSO_4$.

Die Röstung wird in Schacht- oder Flammöfen ausgeführt. Die ersteren werden ununterbrochen oder kontinuierlich betrieben. Zu den

Fig. 198.



Schachtöfen mit diskontinuierlichem Betriebe gehört der seit etwa $2\frac{1}{2}$ Jahrhunderten in Spanien im Gebrauch stehende Aludelofen (Fig. 198).

Der 8—10 m hohe, 2 m weite Schacht s ist durch ein Kuppelgewölbe

(mit Eintragsöffnung c) oben geschlossen und etwa in der Mitte seiner Höhe durch einen Gitterrost r in 2 Teile geteilt. Als Kondensationsgefäfse für das Quecksilber dienen die Aludeln a, Thongefäfse von 50 cm Länge und 25 cm gröfstem Durchmesser (Fig. 199), welche auf einer Ziegelmauerung, dem Aludelplan, und zwar in Rinnen desselben liegen. 6 Reihen Aludeln, von einem Schachte ausgehend, befinden sich nebeneinander. Jede Aludel hat im Bauche ein kleines Loch, durch welches das Quecksilber in die Rinnen ausfliefst. In der Mitte, an der tiefsten Stelle des Aludelplanes, kommen jene Rinnen mit einer sie senkrecht durchkreuzenden Rinne, welche nach der einen Seite hin ein wenig Fall hat, zusammen; diese nimmt das Quecksilber auf und führt es in die Vorratskammer. Dem Schachte gegenüber münden die Aludelstränge in eine Kondensationskammer k; in ihr werden die in den Aludeln noch nicht kondensierten Dämpfe nach Möglichkeit verdichtet, so zwar, dafs man sie vor dem Entweichen durch die Esse erst auf den Boden der Kammer führt. Die Arbeit verläuft folgendermafsen: Durch die Eintragsöffnungen bringt man auf den Rost zunächst taubes Gestein oder ganz geringhaltiges Erz in Stücken; darauf kommen $^2/_3$ der ganzen Charge mittelreiches Erz mit 3—15 % Hg, dann folgt reiches Erz mit 21—30 % HgS und endlich Erzklein und Aludelscherben, im Ganzen 11,5 Tonnen. Nach dem Vermauern der Arbeitsöffnungen und Lutieren der Aludeln wird unter dem Roste Feuer angezündet; das Feuer dient nur zur Einleitung des Röstprozesses, welcher später durch die Verbrennung des Schwefels von selbst weiter fortschreitet. Nach 3 Tagen ist die Destillation beendet; am 4. Tage wird der Ofen gereinigt und neu gefüllt.

Fig. 199

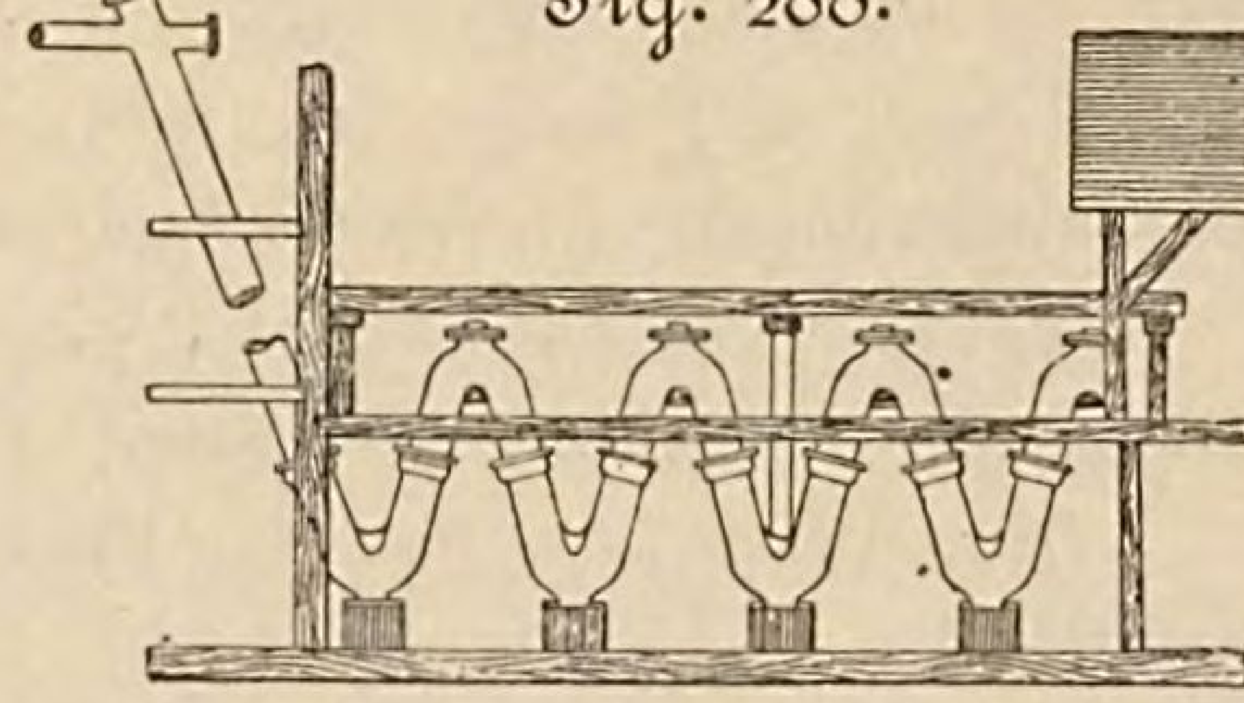


Von ähnlicher Konstruktion sind die älteren Idrianer Leopoldi-Öfen, welche im Schachte 3 durchbrochene Roste über einander aufweisen und mit grofsen gemauerten Kondensationskammern (12 für jeden Ofen) in Verbindung stehen. Diese gemauerten Kammern (mit Wasserberieselung) saugen, ehe Quecksilber überhaupt erfolgt, viel davon ein; in Almaden z. B. 2000 kg.

Billiger als Schachtöfen mit unterbrochenem Betriebe arbeiten solche mit kontinuierlichem Betriebe, bei denen das Röstgut beständig in den Ofen gegeben wird. Hierher gehört der Exeli'sche Schachtofen, welcher 4 m hoch ist und unten 3 seitlich angebrachte Feuerungen besitzt, deren Flamme in den Schacht geleitet wird. Die Gichtöffnung ist mit einem Chargiertrichter mit Wasserverschlufs versehen. Zur Verminderung von Quecksilberverlusten infolge von Verflüchtigung durch das Ofengemäuer hindurch hat Exeli die Öfen mit eisernen Platten armiert. Zu thunlichster Verdichtung der Quecksilberdämpfe werden bei diesen Öfen neuerdings statt der sich allmählich erwärmenden und dann nicht mehr gut funktionierenden gemauerten Kondensationskammern 3 Reihen 48 cm weite, gebogene gufseiserne Röhren verwendet (Fig. 200), die mit ihren

unten offenen Schenkeln in Wasserkästen tauchen, in denen sich die Hauptmenge des Quecksilbers ansammelt. An diese Röhren schliefsen sich noch Kondensationskammern. Die eisernen Röhren werden zwar von den sauren Gasen stark angegriffen, sind aber wegen des guten Wärmeleitungsvermögens die besten Verdichtungsapparate. Langer hat den Exeli'schen Ofen dahin abgeändert, dafs er 4 Ofenschächte mit einem gemeinsamen Panzer umgiebt; auch die Kondensationsvorrichtungen sind abweichend konstruiert.

Fig. 200.



In Kalifornien verwendet man für die Röstung schlichförmiger Quecksilbererze den Knox-Ofen, welcher dem Gerstenhöfer'schen Schüttofen (Fig. 193 S. 640) nachgebildet ist und den Livermoore-Ofen, welcher grofse Ähnlichkeit mit dem Röstofen von Hasenclever-Helbig besitzt. Die in Idria benutzten Flammöfen sind gepanzerte Fortschaufelungsöfen mit Sohlenheizung.

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Quecksilber enthält noch mechanisch beigemengte Verunreinigungen; von denselben wird es befreit, indem man es durch Leder oder Leinwand prefst.

Die Zersetzung des Zinnobers durch entschwefelnde Zuschläge in Gefäfs-(Retorten- oder Röhren-)Öfen ist nur anwendbar bei reicheren Erzen und kommt (bei geringerer Produktion) teurer zu stehen als die Röstung. Hingegen gestattet jene, weil die Quecksilberdämpfe nicht mit heifsen Röstgasen vermengt sind, eine vollständige Verdichtung des Quecksilbers. Als Zersetzungsmittel bedient man sich fast ausschliefslich des gebrannten Kalkes.

Aus quecksilberhaltigen Fahlerzen gewinnt man, ehe sie auf Kupfer verschmolzen werden, das Quecksilber derart, dafs man das Erz in freien Haufen oder Stadeln röstet. In der obersten Erzschicht, welche man durch Aufstürzen neuer Mengen Erze stets kühl zu halten sucht, kondensiert sich das Quecksilber. Diese quecksilberhaltigen Partien hebt man vorsichtig ab und verwäscht sie in Bottichen; das noch unreine Quecksilber wird durch Destillation in eisernen Retorten gereinigt.

An den Wänden der Kondensationsapparate findet sich stets der sogenannte Stupp, ein Gemenge von feinverteiltem Quecksilber, Quecksilberoxyd, Quecksilbersulfat, Schwefelquecksilber, Rufs, festen Kohlenwasserstoffen, Kieselsäure und anderen Stoffen, welches 60—90 % Quecksilber enthält. Durch Pressen in feuchtem Zustande unter Zusatz von Kalkhydrat und durch Verwaschen kann man daraus erhebliche Mengen Quecksilber gewinnen. Die hierbei erfolgenden Abfälle gehen wieder in die Öfen zurück.

Zink.

Messing ward zwar im Altertume (durch Verschmelzen zinkhaltiger Kupfererze) bereits dargestellt, aber das Zink als solches war den Alten noch unbekannt. Erst spät, in der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts, lernte man in Europa die Darstellung des Zinkes, während es schon im 16. Jahrhundert aus China und Ostindien nach Holland gelangte.

In Deutschland und Belgien wird das meiste Zink gewonnen, dann folgen die Vereinigten Staaten und England.

Die Weltproduktion an Zink betrug 1888 362 200 Tonnen. Davon entfallen

auf Rheinland und Belgien	141 930	Tonnen
„ Schlesien	88 470	„
„ Grofsbritannien	29 880	„
„ die Vereinigten Staaten	76 000	„

Der Preis des Zinkes beträgt 48—50 Mk. für 100 kg; es ist nach Eisen und Blei das billigste Metall.

Eigenschaften und Verwendung. Das Zink hat eine bläulich weifse Farbe und starken Glanz, zeigt sich auf dem Bruche krystallinisch-blättrig und ist ziemlich spröde. Zwischen 100 und 150° ist es dehnbar und läfst sich dann walzen, hämmern und zu Draht ziehen; bei 200° wird es wieder so spröde, dafs es gepulvert werden kann. Gegossenes reines Zink hat das spez. Gewicht 6,915 (das immer unreine Verkaufszink 6,86), gewalztes Zink hingegen ein Gewicht von 7,2. Der Schmelzpunkt liegt bei 412°, bei 930° verdampft es und verbrennt bei Zutritt von Luft zu Zinkoxyd. In trockner Luft behält das Zink seinen Metallglanz; feuchter Luft ausgesetzt, überzieht es sich mit einer grau-weifsen Decke von Zinkoxyd und Zinkkarbonat, welche indes nie tief eindringt und das Metall vor weiterem Angriffe schützt. In Säuren und Kalilauge ist das Zink löslich; viele Metalle schlägt es aus ihren Lösungen regulinisch nieder. Das Zink ist gut giefsbar und kann, obwohl es nicht so geschmeidig ist als Kupfer, Zinn und Blei, zu ziemlich dünnen Blechen ausgewalzt werden. Durch das Walzen wird die geringe Festigkeit des Zinkes erheblich gesteigert. Zinklegierungen mit Zink als Hauptbestandteil sind selten, weil die geringe Geschmeidigkeit des Zinkes durch Legierung mit anderen Metallen noch mehr verringert wird und reines Zink an sich schon gut gegossen werden kann. Man verwendet das Zink aufser zur Messingfabrikation in der ausgedehntesten Weise als Gufsmaterial und in Form von Blech zu Bauzwecken, weiter zur Herstellung von Röhren, Wannen u. s. w., für galvanische Elemente; von den Salzen des Zinkes finden Anwendung das Chlorzink, Zinkvitriol und das Zinkoxyd (Zinkweifs).

Zinkerze: Das wichtigste Zinkerz ist die Zinkblende (ZnS mit 66,9 Zn), welche jedoch stets mehr oder weniger Schwefeleisen und andere Metalle enthält. Als nächstwichtiges Erz gilt der

Zinkspat, edler Galmei ($ZnCO_3$ mit 52% Zn). In der Regel enthält der Zinkspat die Karbonate von Fe, Mn, Cu, Mg in isomorpher Zumischung, wodurch der Zinkgehalt herabgedrückt wird.

Kieselzinkerz, Kieselgalmei ($Zn_2SiO_4 + H_2O$ mit 53,7% Zn) und Willemit (Zn_2SiO_4 mit 58,1% Zn); beide sind gewöhnlich reiner als der Zinkspat.

Von untergeordneter Bedeutung sind Zinkblüte ($ZnCO_3 + 2\,Zn(OH)_2$ mit 57,1% Zn) und Rotzinkerz (ZnO). — Auch die Gichtschwämme von Eisenhochöfen werden auf Zink verarbeitet.

Zinkblende und Zinkspat sind bisweilen cadmiumhaltig, so dafs man aus ihnen neben Zink auch Cadmium gewinnen kann.

Gewinnung des Zinkes. Die Darstellung des Zinkes geschieht so, dafs man das Oxyd desselben mit Kohle in geschlossenen Gefäfsen bei sehr hoher Temperatur (1200—1300°) erhitzt; hierbei bildet sich dampfförmiges Zink, welches man in einem Kondensationsapparate auffängt. Zur Destillation sind geschlossene Gefäfse nötig, weil sonst der Zinkdampf in Zinkoxyd übergehen würde. Die genannte hohe Temperatur ist erforderlich, weil die Reduktionstemperatur des Zinkoxydes höher liegt als die Temperatur, bei welcher Zink verdampft (930°). Galmei und Blende müssen zunächst in Zinkoxyd übergeführt werden. Kieselgalmei wird in feingepulvertem Zustande bei hoher Temperatur und Gegenwart von Kohle vollständig reduziert.

Das Brennen des Galmei wird für Stufferze in Schachtöfen mit Brennmaterialeinschichtung (Fig. 179 S. 602) oder mit Flammenfeuerung, für schlichförmige Erze in Flammöfen vorgenommen. Wasser und Kohlensäure werden hierbei ausgetrieben; fände das Entweichen derselben erst in den Reduktionsgefäfsen statt, so würde durch Herabminderung der Temperatur und Erhöhung der Spannung der ruhige Gang der Destillation beeinträchtigt werden.

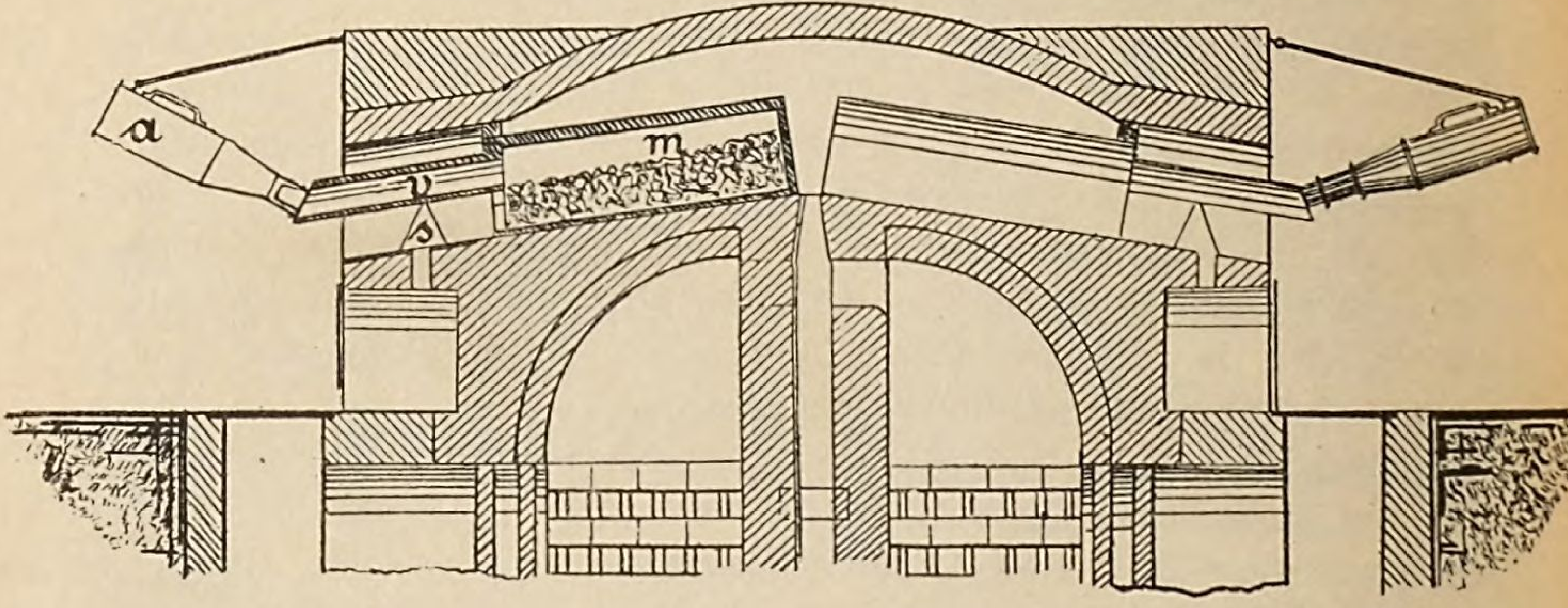
Das Rösten der Zinkblende mufs sehr sorgfältig geschehen, da man erfahrungsgemäfs für je 1% Schwefel im Röstgut 1% Zinkverlust bei der Destillation hat. Die Röstung geschieht in verschiedenen Apparaten, wobei man immer die Verwertung der schwefligen Säure zu Schwefelsäure im Auge hat. Stuffblende röstet man zunächst in Kilns bis auf 8% Schwefel, Zinkblendeschliche in Gerstenhöfer'schen Schüttöfen bis auf 6% Schwefel ab und setzt nach gehöriger Zerkleinerung das Totrösten in ein- oder zweiherdigen Fortschaufelungsöfen bis auf 1% Schwefel fort. Am besten eignet sich für die Blenderöstung der Liebig-Eichhorn'sche Ofen (S. 50); der Röstofen von Hasenclever-Helbig wird jetzt für diesen Zweck seltener angewendet.

Das wesentlich aus Zinkoxyd bestehende Röstgut wird nun der

Reduktion unterworfen. Nach der Art der verwendeten Destilliergefäfse (Muffeln oder Röhren) unterscheidet man die schlesische und die belgische Zinkgewinnungsmethode. Ein Haupterfordernis für den Betrieb der Zinköfen ist feuerfester Thon, da die der direkten Einwirkung der Flamme ausgesetzten Ofenteile und Destillationsgefäfse aus höchst feuerbeständigem Materiale hergestellt sein müssen; man gebraucht in der Regel ein Gemenge von Thon und Chamotte.

Schlesisches Destillationsverfahren. Die Reduktion des Zinkoxydes geschieht in Muffeln m (s. Fig. 201), welche sich in einem überwölbten Raume auf Bänken aufgelagert befinden, derart, dafs sie nach vorn etwas geneigt sind. Auf jeder Seite des Ofens liegen eine gröfsere Anzahl Muffeln (140 bis 200 cm lang), 16—22, immer je 2 in einer Nische, neben einander; häufig sind die Muffeln auch in 2 oder 3 Reihen übereinander angeordnet, so

Fig. 201.



dafs ein Ofen bis 140 Muffeln enthält. In der halben Höhe der Öffnung der Muffel befindet sich der Brückenstein, auf den die ebenfalls aus feuerfestem Materiale angefertigte Vorlage v zu liegen kommt, welche aufserdem noch durch den Stützstein s gehalten wird. Der noch offene untere Teil der Muffelöffnung wird durch eine Thonplatte geschlossen. Die Vorlage erhält ihren Verschlufs durch ein mit Lehm auflutiertes Blechblättchen, welches einen Ansatz hat zur Aufnahme eines blechernen Cylinders, der Allonge a, und unten eine kleine Öffnung zum Abstechen des Zinkes.

Die Zinköfen werden besonders mit Gasfeuerung (selten mit direkter Feuerung) betrieben, und zwar findet man Regenerativfeuerung (S. 21) oder Rekuperativfeuerung (S. 22) angewendet. Bei Inbetriebsetzung eines Ofens wird derselbe nach dem Austrocknen durch 2 besondere kleinere Planrostfeuerungen angefeuert, nach 7—8 Tagen können die Muffeln besetzt werden mit einem Gemenge von 2 Teilen Röstgut und 1 Teil Reduktionskohle (Koksklära); auf eine Muffel kommen 50 kg geröstetes Erz, 25 kg Kohle. Die Beschickung wird vermittelst eines halbcylindrischen gestielten Löffels durch die Vorlage in die bereits durch die Thonplatte geschlossene Muffel eingetragen;

sodann wird das Blechblättchen auflutiert und die Allonge angehängt. Zu Beginn der Destillation, wenn die Vorlagen noch kalt sind, entsteht ein Gemenge von pulverförmigem metallischen Zink mit etwas Zinkoxyd, Zinkstaub, welcher sich in den Allongen absetzt. Im weiteren Verlaufe verdichtet sich das Zink in den mittlerweile heifsgewordenen Vorlagen in flüssiger Form. Nach 24 Std. ist die Destillation zu Ende; die Allongen werden abgenommen, worauf man nach dem Durchstofsen der mit Lehm verschlossenen Öffnung im Blättchen das Zink in einen Löffel absticht, aus dem es in eiserne Formen fliefst. Dann stöfst man die Verschlufsplatte der Muffel durch, kratzt die Rückstände, welche durch einen Schlitz auf einen unteren Teil des Ofens (im Niveau der Hüttensohle) fallen, aus der Muffel heraus und beschickt dann von neuem. Die Rückstände gehen, wenn sie von silberhaltiger Blende stammen, auf den Hochofen. Eine Muffel hält durchschnittlich 40 Destillationen aus. Man wartet mit der Auswechselung defekt gewordener Muffeln immer, bis 4 einzusetzen sind; die neu einzusetzenden müssen längere Zeit in einem Temperofen vorgewärmt werden.

Beim belgischen Verfahren liegen 70—150 Röhren von 1—1,5 m Länge auf einer oder auf zwei Seiten des Ofens in 6—8 Reihen übereinander. Sie fassen nur 15 kg Erz, weswegen die Destillation schneller von statten geht.

Die Darstellung von Zink in Schachtöfen ist noch nicht gelungen, da das dampfförmige Zink durch die Kohlensäure und den Wasserdampf der Gichtgase schnell wieder oxydiert wird.

Das bei der Destillation gewonnene Zink, das Rohzink, ist immer unrein; es enthält vor allem Blei und Eisen, Arsen, Antimon und mechanisch beigemengte Verunreinigungen; durch Umschmelzen mufs es von denselben befreit werden. Das Umschmelzen geschieht selten in eisernen Kesseln (das Zink nimmt aus diesen etwas Eisen auf), sondern in der Regel in Flammöfen mit geneigter Sohle, welche in einem Sumpfe (Vertiefung) endigt. Man schmilzt 200—300 MCtr. Zink bei niedriger Temperatur ein und erhält es mehrere Tage im geschmolzenen Zustande. Auf der Oberfläche des Metallbades sammeln sich Zinkoxyd und die Oxyde anderer Metalle und mechanische Verunreinigungen an, sie werden abgezogen und kommen zur Destillation zurück. Blei und Eisen gehen auf den Boden des Ofens; das darüber stehende Zink wird vorsichtig abgeschöpft und in Formen gekellt, das bleireiche Bodenzink nochmals destilliert. Bei hohem Bleigehalte des Rohzinkes findet sich auf dem Boden des Sumpfes fast reines Blei vor. Wird das Umschmelzen bei zu hoher Temperatur vorgenommen, so entsteht verbranntes Zink, d. i. ein Zink, welches Zinkoxyd aufgenommen hat und weniger gut giefsbar und walzbar ist.

Mit dem Zinke wird, da fast alle Zinkerze Cadmium enthalten, in der Regel auch dieses Metall gewonnen; beim Erhitzen des Gemenges von Zink- und Cadmiumoxyd mit Kohle wird letzteres bei niedrigerer Temperatur als ersteres zu Metall reduziert; es sammelt sich daher in den Allongen zunächst

ein cadmiumreicher Staub an, welchen man durch wiederholtes Destillieren mehr und mehr anreichert und endlich mit Holzkohle in gufseisernen Retorten mit gufseisernen Vorlagen und Allongen reduziert. Das Cadmium, im Jahre 1817 entdeckt, ist ein weifses, ziemlich geschmeidiges Metall vom Schmelzpunkt 320°; man benutzt es zur Darstellung von Legierungen mit niedriger Schmelztemperatur (s. Wismut).

Zinn.

Zu welcher Zeit das Zinn als selbständiges Metall erkannt und dargestellt wurde, läfst sich nicht ermitteln; zur Darstellung von Bronze ist es jedenfalls schon mehrere Jahrhunderte vor Chr. Geburt verwendet worden.

Die Weltproduktion an Zinn betrug 1890 etwa 60000 Tonnen. Die Inseln Banka und Biliton liefern das meiste Zinn, dann folgen Australien, Cornwall, Bolivia, Sachsen und Österreich. Der Preis von 100 kg stellt sich auf 190—198 Mk.

Eigenschaften und Verwendung. Das Zinn ist ein weiches und dehnbares, wenig festes Metall von weifser, silberähnlicher Farbe und lebhaftem Glanze. Sein Schmelzpunkt liegt bei 230°; das spez. Gewicht des reinen Metalls ist 7,285, das des Handelszinnes, welches in der Regel durch andere Metalle verunreinigt ist, 7,5—7,6. Die gewöhnlichsten Verunreinigungen sind Arsen, Antimon, Wismut, Blei, Eisen und Kupfer; sie beeinträchtigen Glanz, Farbe und Festigkeit. Gegen Luft und Feuchtigkeit, ebenso gegen schwach alkalische und saure Lösungen ist das Zinn sehr widerstandsfähig. In reinem Zustande findet das Zinn fast nur Verwendung zur Erzeugung von Salzen, welche in der Färberei gebraucht werden und zur Verzinnung von Eisen und Kupfer; zur Herstellung von Zinngufswaren wird das Zinn mit Blei legiert, welches die Härte, Festigkeit und Giefsbarkeit des Metalls erhöht, den Glanz und die Farbe aber herabmindert. Ebenso wird die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse durch den Bleigehalt verringert; daher dürfen in Deutschland Zinnbleilegierungen, welche zur Lötung, Verzinnung oder Darstellung von Gegenständen, die mit Speisen und Getränken in Berührung kommen, verwendet werden, wegen der Gesundheitsgefährlichkeit des Bleies nicht mehr als 10% vom letzteren Metall enthalten. Weifsmetall nennt man Legierungen von Zinn und Antimon, Kupfer und mitunter noch Blei; man verwendet sie zu Maschinenteilen (83 Sn, 11 Sb, 6 Cu). Das Britanniametall setzt sich in der Regel zusammen aus 90—92% Sn, 8—9% Sb, 0—3% Cu.

Zinnerze. Das allein in Betracht kommende Erz ist der Zinnstein (SnO_2) mit 76,8% Sn, welcher sich teils in Seifen in losen Körnern (Seifenzinn), teils auf der ursprünglichen Lagerstätte (Bergzinn) findet und dort immer in Begleitung

von Eisen-, Kupfer- und Arsenkies, Blende, Wolfram, Eisenglanz, Wismut und anderen Mineralien, welche die Darstellung von reinem Zinn sehr erschweren und eine weitgehende Aufbereitung der Erze erfordern; die letzteren enthalten vor der Aufbereitung oft nur $^1/_2$—2% Zinn, nach derselben 50—60% Zinn.

Die Gewinnung des Zinnes beruht auf einem reduzierenden Schmelzen der Erze, wobei erdige Bestandteile und metalloxydische Verunreinigungen der ersteren verschlackt werden sollen. So einfach dieser Prozefs erscheint, so wird er doch erschwert

1. durch die hohe Reduktionstemperatur des Zinnes; dieselbe reicht hin, andere Metalloxyde zu Metall zu reduzieren, welche sich mit dem erschmolzenen Zinn legieren;

2. durch die leichte Verschlackbarkeit des Zinnoxydes, welches als Basis (in Verbindung mit Kieselsäure) und als Säure (in Verbindung mit Eisenoxydul) fungieren kann;

3. durch die leichte Oxydierbarkeit des Zinnes;

4. durch die Anwesenheit grofser Mengen verunreinigender Bestandteile in den Erzen.

Vor der eigentlichen Verhüttung werden die Zinnerze Vorbereitungsarbeiten unterworfen, welche die Entfernung fremder Beimengungen und eine Konzentration des Zinngehaltes zum Zwecke haben. Diese Vorbereitungsarbeiten bestehen in folgendem: Das unter Umständen mürbe gebrannte Erz wird gepocht und verwaschen; den aufbereiteten Erzschlich unterwirft man sodann einer Röstung, wobei Schwefel- und Arsenmetalle in Oxyde übergeführt werden, welche sich durch ein darnach erfolgendes Schlämmen zum Teil entfernen lassen. Bei der Röstung wird hin und wieder arsenige Säure in Giftkanälen (s. Arsen) gewonnen.

An das zweite Waschen schliefst sich nach Befinden noch eine Behandlung mit roher Salzsäure an, um Kupfer und Eisen und namentlich alles vorhandene Wismut zu entfernen, welch letzteres als basisches Chlorwismut aus der Lösung niedergeschlagen wird. Zur Beseitigung des Wolframites werden die Erze mit Alkalisalzen geschmolzen, wobei sich wasserlösliches wolframsaures Natrium bildet.

Die so vorbereiteten Erze werden nun im Schacht- oder Flammofen verschmolzen.

Die in Gebrauch stehenden Schachtöfen mit einer Form (Fig. 202, s = Schacht, v = Vortiegel, st = Stechherd) sind als Spuröfen zugestellt und nur 2—3 m hoch, um die Reduktion grofser Mengen Eisen zu verhindern, welche das Zinn verunreinigen oder zur Bildung von den Ofen versetzenden Eisensauen Anlafs geben.

In 24 Std. werden etwa 1600—1800 kg Zinnschlich, der 60% Sn enthält, mit 25—50% Schlacken von der eigenen Arbeit, 6—7% Zinngekrätz und Holzkohlen (5,5—6 cbm für 100 kg erschmolzenes Zinn) verschmolzen; man gewinnt 750 kg Zinn, welches zunächst in den Vorherd gemeinsam mit der Schlacke gelangt und von dort in den Stechherd fliefst, während die Schlacke aus dem Vorherd seitlich in einen Wassersumpf geleitet wird.

Die Schlacken, welche noch viel Zinn, als Metall und Oxyd enthalten, werden noch einmal für sich durchgeschmolzen, wobei man reines, sogenanntes Schlackenzinn gewinnt.

Der Flammofenbetrieb gestattet eine gröfsere Produktion, ein höheres Ausbringen (weil weniger Zinn durch das Gebläse oxydiert wird und die höhere Temperatur im Ofen ein vollständigeres Absetzen in die Schlacke mechanisch eingemengter Zinnkörner zuläfst), giebt aber bei unreinen Erzen ein weniger reines Zinn, da hier eine Entfernung flüchtiger Substanzen durch Gebläseluft nicht möglich ist.

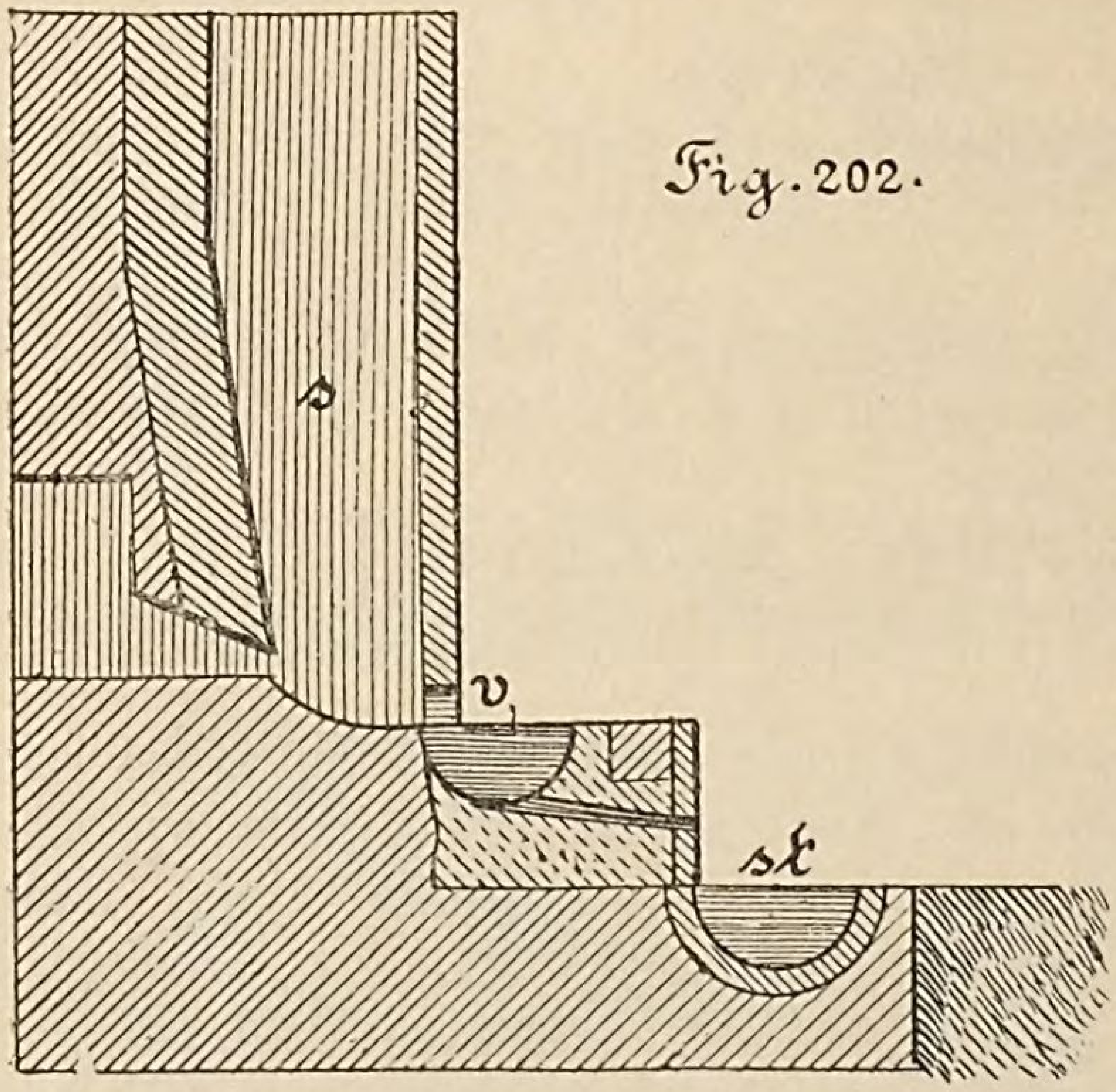


Fig. 202.

Etwa 1000 kg des Zinnschliches (66 % Sn) werden mit 200—250 kg magerer Steinkohle gemengt in den Ofen eingetragen und bei geschlossenen Thüren ca. 6 bis 8 Std. eingeschmolzen unter Steigerung der Hitze bis zur höchsten Temperatur; nach dem Einschmelzen wird die Schmelzmasse durchgerührt, dann wieder stark gefeuert und nach dem Aufstreuen von Kohlenklein die Schlacke durch das der Feuerbrücke gegenüberliegende Schlackenloch abgezogen; das Zinn sticht man in einen an der Seite des Ofens befindlichen Stechherd ab.

Das erhaltene Rohzinn (das aus Seifenzinn erschmolzene ist reiner als das aus Bergzinn gewonnene), mufs noch weiter gereinigt werden. In Deutschland geschieht dies durch das „Pauschen“, welches in einer Saigerung besteht. Das flüssige Zinn wird aus einer gewissen Höhe auf eine geneigte, mit glühenden Holzkohlen bedeckte gufseiserne Platte (den Pauschherd) gegossen. Die weniger leichtflüssigen Metalle bleiben in Verbindung mit etwas Zinn als Saigerdörner auf dem Herde zurück, während das geläuterte Zinn in einen vor dem Herde befindlichen Tiegel fliefst.

In England wird die Raffination so ausgeführt, dafs man unreinere Zinnsorten zunächst in einem dem Erzschmelzofen ähnlichen Flammofen saigert. Hieran schliefst sich das Polen des Saigerzinnes im Läuterkessel mit Hilfe von grünen Holzstangen: leichter oxydierbare Metalle gehen als Poldreck an die Oberfläche, spez. schwerere Metalle beim Stehenlassen an den Boden. Die obere Schicht im Kessel giebt das reinste Zinn (refined blocktin), die mittlere minder reines Metall (com-

mon tin), der Bodensatz wird beim nächsten Saigern wieder mit eingesetzt. Saigerdörner und Poldreck gehen in die Schmelzprozesse zurück. Das englische und deutsche Verkaufszinn enthält nach diesen Reinigungsarbeiten in seinen verschiedenen Sorten 98—99,9 Sn.

Arsen.

Aristoteles und Theophrast nannten das rote und gelbe Schwefelarsen „Arsenikon"; Geber erkannte die arsenige Säure, aus welcher man bereits im Mittelalter das Metall darstellen konnte.

Die Darstellung von Arsenverbindungen — das Metall findet nur beschränkte Anwendung — hat in den letzten Jahrzehnten infolge des Aufblühens der organischen Farbenindustrie aufserordentlich zugenommen; besonders die Freiberger Hüttenwerke produzieren bei weitem am meisten Arsen und Arsenikalien; 1891 wurden daselbst 1170 Tonnen im Werte von 388500 Mk. verkauft.

Eigenschaften und Verwendung. Das Arsen hat stahlgraue Farbe und starken Glanz, beide verschwinden an der Luft infolge der Bildung von Suboxyd. Bei 180° verflüchtigt sich das Metall, ohne zu schmelzen; an der Luft erhitzt geht es in arsenige Säure über. Mit den meisten Metallen bildet das Arsen leicht Arsenmetalle. In metallischen Zustande wird das Arsen verwendet bei der Darstellung des Schrotes und bei der Erzeugung des indischen Feuers. Arsenige Säure dient als Reduktionsmittel in der organischen Farbenindustrie, zur Darstellung des Schweinfurter Grünes und anderer Malerfarben, als Vertilgungsmittel für schädliche Tiere; die aus der arsenigen Säure mit Hilfe von Salpetersäure oder Chlor erzeugte Arsensäure wird zum Zeugdruck und namentlich bei der Fabrikation des Fuchsins verwendet. Gelbes und rotes Arsenglas — nicht identisch mit den in der Natur vorkommenden Verbindungen Auripigment und Realgar — dienen wie die letzteren als Enthaarungsmittel in der Gerberei, das erstere aufserdem als Desoxydationsmittel in der Färberei, das letztere noch zur Darstellung des Weifsfeuers (24 Salpeter, 7 Schwefel, 2 rotes Arsenglas).

Arsenerze: gediegen Arsen (Scherbenkobalt), Arsenkies ($FeS_2 + FeAs_2$), Arsenikalkies ($FeAs_2$); ferner arsenhaltende Kobalt-, Nickel-, Zinn-, Silber- und Kupfererze; endlich werden Flugstaub von der Verhüttung der verschiedensten Erze und Rückstände der Anilinfabrikation auf Arsenikalien verarbeitet.

Darstellung von metallischem Arsen (Fliegenstein). Dasselbe wird jetzt ausschliefslich aus Arsenkies (früher auch aus arseniger Säure durch Reduktion mit Kohle) gewonnen, welchen man in Gefäfsen unter Luftabschlufs erhitzt.

Die Erhitzung geschieht in Freiberg in thönernen Röhren, deren 13 in

einem Ofen (ähnlich wie Fig. 204), in 2 Reihen über einem Roste angeordnet, liegen. Diese Röhren werden mit 350 kg Arsenkies, welcher 35 % As enthält, beschickt. In die Röhren schiebt man ein zusammengerolltes Eisenblech soweit ein, dafs es etwa 10 cm hineinragt und lutiert es mit den Röhren; an den Blechcylinder schliefst sich noch eine thönerne Vorlage. Nach 8—12 Std. Erhitzen geben die Röhren 75 kg Arsen, welches sich in den zusammengerollten Eisenblechen ansetzt und 12 kg Schwefelarsen in den thönernen Vorlagen. Die Rückstände aus den Röhren kommen, weil silberhaltig, zur Bleierzbeschickung.

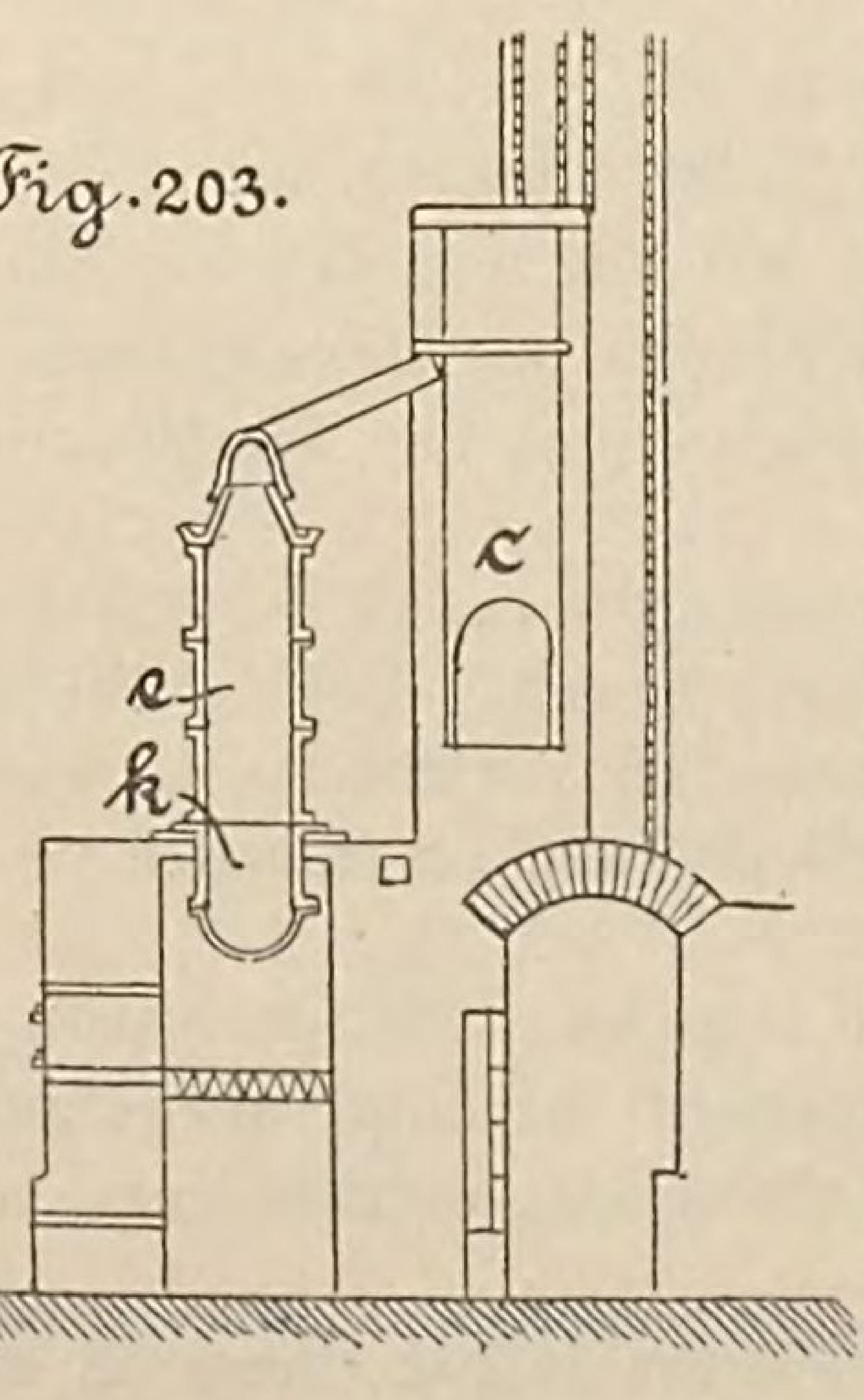
Arsenige Säure (Arsen- oder Giftmehl) wird durch Rösten von möglichst schwefelkiesfreien Arsenmetallen (Arsenkies etc.) oder bereits arsenige Säure haltendem Flugstaub gewonnen. Als Röstofen dienen Flammöfen mit Gasgenerator, welche mit Koks gefeuert werden, um eine rufsfreie Flamme zu erhalten. Mit jedem Ofen steht ein über Tage angelegter gemauerter sehr langer (250 m) Kanal (Giftfang) in Verbindung, in welchem sich die arsenige Säure absetzt.

Das Erz etc. wird in Posten von 6—11 MCtr. durch eine Füllöffnung auf den Herd gebracht. Da während des Aufgebens, wie auch beim Wenden des Röstgutes und beim Ziehen der Rückstände Erzteilchen mit fortgerissen werden und in das Giftmehl übergehen würden, so ist zu dieser Zeit der Giftkanal geschlossen und die Gase werden in eine Fehlesse geleitet. Die Erzpost ist in 8 Std. geröstet; die Rückstände kommen zur Bleiarbeit. In dem unmittelbar an den Ofen anschliefsenden Teil des Giftkanales ist das Arsenmehl unrein, es wird daher noch einmal sublimiert (dubliert).

Das Arsenmehl wird häufig in einen glasartigen Zustand, in weifses Arsenglas übergeführt.

Man bringt zu dem Ende die arsenige Säure (150 kg) in einen Kessel (k Fig. 203) von 0,59 m Durchmesser und 0,47 m Tiefe. Auf dem Kessel steht ein cylindrischer Eisenhut (e), 1,41 m hoch, welcher oben konisch zugeht und durch ein Rohr mit einer Kondensationskammer (c) in Verbindung steht, aus welcher die Gase durch eine Esse entweichen. 4 Kessel sind mit der Kondensationskammer verbunden. Nachdem unter dem Kessel Feuer angezündet worden ist, beginnt die arsenige Säure zu sublimieren und setzt sich dann an dem kälteren Eisenblechcylinder in Glasform an. Eine Sublimation dauert 6 Std.; 7/8 des Verlaufens an arseniger Säure gewinnt man als Arsenglas.

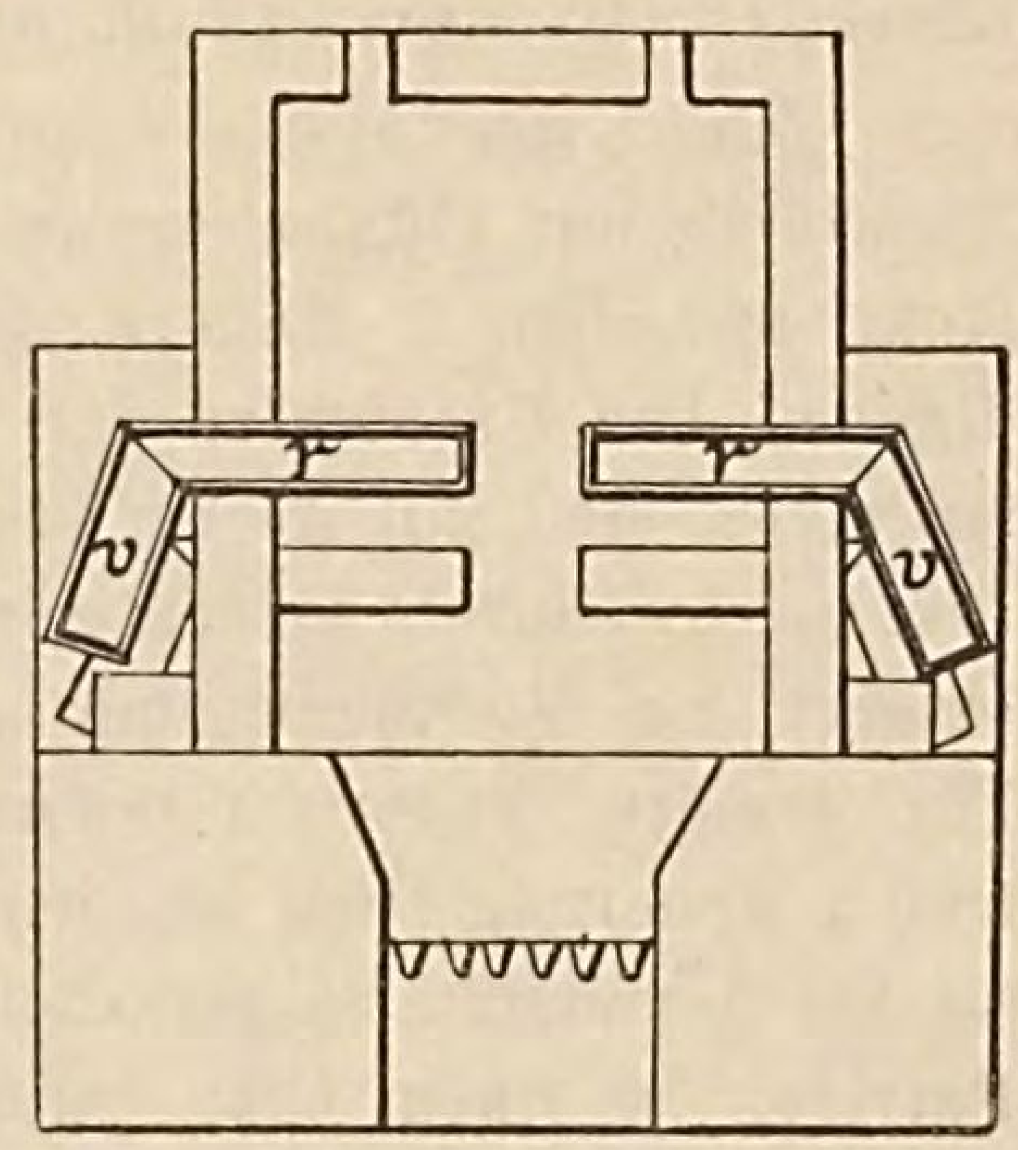
Fig. 203.



Gelbes Schwefelarsen (Gelbglas) ist ein Gemenge von arseniger Säure und Schwefelarsen; man stellt es in demselben Apparate wie das Weifsglas dar und giebt auf 150 kg arsenige Säure etwa 2,5—4 kg Schwefel.

Rotes Schwefelarsen (Rotglas) ist eine Verbindung von Schwefel und Arsen in unbestimmten Verhältnissen, welche sich jedoch dem im Realgar vorhandenen (70,1 As, 29,9 S) mehr oder weniger nähern. Es wird dargestellt in Röhrenöfen (Fig. 204, r = Röhre, v = Vorlage); die Röhren beschickt man mit einem Gemenge von Schwefelkies und Arsenkies (15 % As, 26 bis 28 % S) und erhitzt sie sodann; in der Vorlage sammelt sich das rohe, dunkel gefärbte Rotglas in kompakten Stücken und pulverförmigem Zustande an. Es hat ein unschönes Aussehen und ist sehr arsenreich; durch Umschmelzen in einem Kessel unter gleichzeitigem Zusatz von Schwefel wird das Rotglas geläutert, und man erhält dabei Rotglas mit der im Handel gewünschten schönen roten Farbe und der verlangten Zusammensetzung.

Fig. 204.



Antimon.

Schon im Altertume ward das Schwefelantimon als Verschönerungs- und Heilmittel angewendet; Basilius Valentinus hat die ersten Angaben über die Gewinnung des Metalles aus Schwefelantimon gemacht.

Im Handel bezeichnet man das metallische Antimon als Regulus, das Schwefelantimon als Antimonium crudum. Grofsbritannien, Österreich und Frankreich erzeugen das meiste Antimon; die Produktion Österreichs im Jahre 1886 betrug 203300 kg. Der Preis von 100 kg Antimon stellt sich auf 95—100 Mk.

Eigenschaften und Verwendung. Das Antimon ist von zinnweifser Farbe, starkglänzend und sehr spröde; der Schmelzpunkt liegt bei 450°. Wegen seiner Sprödigkeit kann das Metall für sich allein nicht verwendet werden; man benutzt es, um weichen Metallen, insbesondere dem Blei und Zinn, gröfsere Härte zu verleihen; s. Blei und Zinn (Letternmetall, Weifs- und Britanniametall). Das Schwefelantimon dient in der Feuerwerkerei zur Darstellung von Weifsfeuern und als Anstrichfarbe. Antimonzinnober, $2Sb_2S_3 + Sb_2O_3$, erhalten durch Fällung von Antimonchlorid mit unterschwefligsaurem Calcium, ist eine geschätzte rote Öl- und Wasserfarbe (S. 500): Antimonglas dient zur Färbung von Glasflüssen (bei Anfertigung künstlicher Edelsteine) und wird erzeugt durch Zusammenschmelzen von 100 Teilen antimonsaurem Antimonoxyd (Sb_2O_4) mit 5—6 Teilen Schwefelantimon.

Antimonerze: Das wichtigste Erz ist der Antimonglanz (Grauspiefs-

glanzerz), Sb_2S_3 mit 72,8% Sb; Valentinit und Sénarmontit (Sb_2O_3) sind neuerlich in Afrika (Algier) in gröſseren Mengen gefunden worden; Rotspieſsglanzerz $2Sb_2S_3 + Sb_2O_3$ (selten) und Berthierit (FeS. Sb_2S_3 mit 56,7% Sb).

Gewinnung des Antimons. Die Erze werden entweder direkt auf Antimon verarbeitet oder man saigert aus ihnen nur das leichtflüssige Schwefelantimon aus und verarbeitet dieses weiter.

Zum Zwecke der Saigerung wird das Schwefelantimon haltende Erz in Thontöpfe mit Öffnungen am Boden gebracht; eine gröſsere Anzahl von Töpfen steht zwischen 2 Mauern, welche zum Zusammenhalten des Brennmateriales dienen. Die Untersätze der Töpfe, zur Aufnahme des ausgesaigerten Schwefelantimons, sind mit Asche oder Erde umgeben, damit das Saigerprodukt langsam erkaltet, wodurch es das gewünschte strahlige Gefüge erhält. Das Aussaigern erfolgt, um Verflüchtigung zu vermeiden, bei möglichst niedriger Temperatur. Für ärmere, höhere Temperatur beanspruchende Erze wendet man statt der freien Feuerung Öfen an, bei denen der Brennstoffaufwand sich niedriger stellt als bei der ersten Saigerarbeit. Am vorteilhaftesten arbeitet der kontinuierliche Betrieb. In einem Ofen befinden sich 4 cylindrische stehende Röhren von 1 m Höhe, welche von der Flamme umspült und alle 3 Std. mit Erz neu beschickt werden; unter die mit einem durchlochten Thonteller verschlossenen Röhren sind fahrbare Rezipienten zur Aufnahme des Schwefelantimons gestellt.

Bei der Gewinnung von Antimonmetall direkt aus den Erzen werden letztere im Flammofen vorsichtig geröstet; die Röstung, bei welcher antimonsaures Antimonoxyd, Antimonoxyd und Antimonoxysulfuret entstehen, muſs wegen der Leichtschmelzbarkeit bei dunkler Rotglut und unter beständigem Durcharbeiten vorgenommen werden. Das Röstgut, welches zum Teil in ausgedehnten Kondensationskammern aufgefangen wird, verschmilzt man sodann im Flamm- oder Schachtofen unter Zuschlag von ungeröstetem Erz, Schlacken von der eigenen Arbeit und Kohle und Soda oder Kohle und Glaubersalz auf metallisches Antimon. Die Soda dient zur Verschlackung der Gangarten; gebildetes Schwefelnatrium nimmt die fremden Metalle als Schwefelmetalle auf und geht in die Schlacke. Die Schmelzöfen sind mit Verdichtungsvorrichtungen verbunden.

Die Abscheidung des Antimons aus Erzen durch Eisen wird in Graphittiegeln, welche in einem Windofen stehen, vollzogen. Auf 100 Teile Schwefelantimon giebt man am besten 40 Teile Eisen; gleichzeitig schlägt man auch Glaubersalz und Kohle zu, wobei eine Verbindung von Schwefeleisen und Schwefelnatrium entsteht, welche sich vom erfolgenden Antimonkönig leichter trennen läſst, als das bei bloſsem Eisenzusatz gebildete Schwefeleisen.

In ähnlicher Weise verarbeitet man bei kleinerer Produktion ausgesaigertes Antimonium crudum auf Antimon.

Die Reinigung des Rohantimons (mit 93—97 % Sb) von Eisen, Kupfer, Arsen, Blei und Schwefel geschieht in Tiegeln oder Flammöfen durch Zusammenschmelzen mit Schwefelmetallen (Antimonglas, Schwefelantimon, Schwefeleisen, Glaubersalz und Kohle) und Soda, eventuell auch etwas Kochsalz. Hierbei schwefeln sich die fremden Metalle und geben in Verbindung mit gebildetem Schwefelnatrium eine Schlacke; zum Teil entweichen flüchtige Chlorverbindungen. Oft wird die Raffination gleich mit der Rohgewinnung im Flammofen vereinigt, indem man nach vollendeter Reduktion die Schlacke abzieht, den Raffinationszuschlag (s. oben) auf das Rohantimon giebt und von neuem schmilzt. Die Reinheit des Antimons erkennt man an der strahlig-krystallinischen Oberfläche (Antimonstern, regulus Antimonii stellatus), welche beim ruhigen Erstarren unter der Raffinier-(Stern-)Schlacke entsteht. Ein Bleigehalt verhindert die Entstehung des Sternes.

Wismut.

Das Wismut ist seit dem 15. Jahrhundert bekannt; die eigentliche hüttenmännische Gewinnung hat erst in diesem Jahrhundert ihren Anfang genommen. Sachsen ist der Hauptproduzent des Metalles und gewinnt jährlich gegen 20000 kg. 100 kg kosten etwa 150 Mk.

Eigenschaften und Verwendung. Das Wismut ist rötlich-weifs, stark glänzend und ziemlich spröde. Sein Schmelzpunkt liegt tief, bei 260°. Wegen seiner niedrigen Schmelztemperatur wird es zur Darstellung leicht flüssiger Legierungen mit Zinn, Blei und Cadmium verwendet, die als Schnelllot (1 Bi, 1 Pb, 1 Sn) und zu anderen Zwecken dienen. Rose's Metall, Schmelzpunkt 93,75° : 2 Bi, 1 Pb, 1 Sn; Wood'sches Metall, Schmelzpunkt 71° : 7—8 Bi, 4 Pb, 2 Sn, 1—2 Cd; Lipowitz'sches Metall, Schmelzpunkt 60° : 15 Bi, 8 Pb, 4 Sn, 3 Cd. Das basische Nitrat findet als Arzneimittel ausgedehnte Anwendung, das basische Chlorid als Farbe und als Schminke.

Erze: Gediegen Wismut ist das wichtigste Material für die Wismutgewinnung und findet sich, meist eingesprengt, vorzugsweise auf Nickel-Kobalterzgängen. Wismutglanz (Bi_2S_3), Wismutocker (Bi_2O_3) und Kupferwismutglanz ($3 Cu_2S + Bi_2S_3$) sind von untergeordneter Bedeutung. — Von Hüttenprodukten, die auf Wismut verarbeitet werden, ist zu nennen die beim Treiben wismuthaltigen Bleies zuletzt fallende Wismutglätte.

Gewinnung des Wismutes. Früher ward das Wismut stets durch Aussaigerung aus den Erzen gewonnen, indem man letztere auf einem Saigerherde oder in eisernen Röhren erhitzte. Jetzt röstet man auf den sächsischen Blaufarbenwerken die Wismuterze und verschmilzt sie in den zur Smaltegewinnung dienenden Glashäfen unter Zuschlag von

Kohle (Reduktionsmittel), Eisen zur Entschwefelung und Schlacken. Bei dem Schmelzen wird Wismut metallisch abgeschieden, Kobalt, Nickel und Eisen bilden in Verbindung mit Arsen eine über dem Wismute sich ansammelnde Speise, die Gangarten gehen in die oben befindliche Schlacke. Sobald Speise und Schlacke erstarrt sind, kann man das wegen seiner niedrigen Schmelztemperatur länger flüssig bleibende Wismut abstechen. Das Rohwismut wird noch geläutert; man schmilzt es zu dem Ende auf einer schwach geneigten Eisenplatte mit Hilfe eines schwachen Feuers ein. Das Wismut fliefst ganz rein ab; die fremden Metalle bleiben als Gekrätz zurück; das Arsen wird verflüchtigt.

Wismuthaltige Glätten mit 5—20% Bi (s. Abtreiben S. 654) werden gemahlen und in Mengen von 50 kg in Steinguttöpfen mit 65—70 kg roher Salzsäure und 10 kg Wasser unter öfterem Umrühren 6 Std. digeriert; Wismutoxyd und ein Teil Bleioxyd gehen in Lösung, während Chlorblei und Silber im Rückstande bleiben. Nach dem Lösen läfst man die Flüssigkeit sich klären und führt sie darnach in hölzerne Fällbottiche über, in denen man durch Verdünnen der Lösung mit Wasser das Wismut als basisches Chlormetall fällt. Das basische Chlorwismut wird, um es von Chlorblei thunlichst zu befreien, noch 2 mal (in Salzsäure) gelöst und wieder abgeschieden, sodann getrocknet und mit Kalk und Holzkohle im eisernen Tiegel reduziert.

Das für medizinische Zwecke bestimmte, auf trocknem Wege gewonnene Wismut wird, um es von einem schädlichen Arsengehalte völlig zu befreien, mit 5—30% Salpeter umgeschmolzen.

Nickel.

Das Nickel ist erst seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts in Europa bekannt (in China sind Nickelkupferzinklegierungen jedenfalls schon viel früher dargestellt worden); 1824 ward das Metall zum ersten Male im Grofsen gewonnen. Canada und Neucaledonien produzieren das meiste Nickel, Preufsen im Jahre 1890 484 Tonnen. Der Preis des Nickels für das Kilogramm betrug 1874 3,40 Mk., stieg nach Einführung der Nickelmünzen auf 24 Mk. und beträgt gegenwärtig etwa 6 Mk.

Eigenschaften und Verwendung. Das Nickel hat eine sehr schöne, silberähnliche Farbe und starken Glanz. Es ist fester als Kupfer, fast so dehnbar als dieses und schweifsbar wie Eisen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 1390°—1420° und variiert mit dem Gehalte an Kohlenstoff, den es, auf trocknem Wege dargestellt, gewöhnlich aufweist. Gegen die Einwirkung der Atmosphärilien ist es sehr widerstandsfähig. Das Nickel absorbiert beim Schmelzen in hohem Grade Gase, insbesondere Kohlenoxyd, wodurch es porös wird und seine Dehnbarkeit verliert, vielleicht auch ist ein Gehalt an Nickeloxydul die Veranlassung, dafs, wie beim Kupfer, Festigkeit und Geschmeidigkeit eine Beein-

trächtigung erfahren. Ein geringer Zusatz von Magnesium, welcher sich auf Kosten der Sauerstoffverbindungen oxydiert, macht es wieder geschmeidig. Auch Schwefel und Arsen machen das Nickel brüchig. Seine Hauptverwendung findet das Metall in legiertem Zustande. Mit Kupfer legiert dient es fast ausschliefslich zur Darstellung von Münzen; die deutschen Nickelmünzen enthalten 25% Ni und 75% Cu. Das Neusilber (Argentan, Alfenide, Chinasilber, Packfong) weist als wesentliche Bestandteile Nickel, Kupfer und Zink auf, und zwar 15—25 Teile Nickel, 50—70 Teile Kupfer, 20—40 Teile Zink; es läfst sich giefsen, walzen und zu Draht ziehen. Durch Zusatz geringer Mengen von Blei, Zinn und Cadmium kann die Giefsbarkeit erhöht werden. Weiter dient das Nickel zum Überziehen anderer Metalle (auf galvanischem Wege oder durch Zusammenschweifsen); neuerdings werden auch Nickeltiegel und Schalen für Laboratoriumszwecke hergestellt.

Nickelerze: Rotnickelkies (NiAs mit 43,5% Ni), Weifsnickelkies ($NiAs_2$ mit 28,2% Ni), Nickelkies (NiS mit 64,5%), Antimon- und Arsennickelglanz (NiSbS und NiAsS), verschiedene Nickelsilikate wie Garnierit etc. ($NiMgSiO_3 + aq$ mit 9—20% Ni), nickelhaltige Schwefel- (FeS_2), Magnet- (Fe_nS_{n+1}) und Arsenkiese (FeSAs). Alle Nickelerze enthalten mehr oder weniger Kobalt, Eisen und Kupfer. Von Hüttenprodukten, die auf Nickel verarbeitet werden, sind insbesondere die bei manchen Prozessen fallenden Speisen (Verbindungen des Arsens mit Ni, Co, Fe und Cu) zu erwähnen.

Gewinnung des Nickels. Diejenigen Erze, welche das Nickel besonders an Schwefel gebunden enthalten, verschmilzt man zunächst zur Konzentration des Nickelgehaltes und Entfernung anderer Metalle durch Verschlackung derselben auf einen Stein, die arsenhaltigen Nickelerze auf eine Speise. Speise und Stein werden dann auf trocknem oder nassem Wege auf Nickelmetall verarbeitet; das Verfahren auf nassem Wege ergiebt ein reineres Erzeugnis. Die Nickelsilikate kann man direkt auf Rohnickel verschmelzen.

Darstellung von Nickelstein. Das Ausgangsmaterial sind nickelhaltige Magnet- und Schwefelkiese, die in ähnlicher Weise wie geschwefelte Kupfererze (s. Kupfersteindarstellung S. 610 ff.) auf Stein verschmolzen werden. Zunächst röstet man die Erze unvollständig in Haufen oder Stadeln, seltener in Kilns und anderen Röstöfen, wodurch man ein Gemenge von Sulfiden, Oxyden und Sulfaten des Eisens, Nickels, Kobalts und Kupfers erhält. Das Röstgut wird in Schachtöfen mit Koks und passenden Zuschlägen einem reduzierend-solvierenden Schmelzen unterworfen. Ein Teil des Eisens, sowie Kobalt gehen in die Schlacke, ein anderer Teil des ersteren bildet mit Schwefel einen Rohstein, welcher das Nickel und Kupfer der Beschickung, dieses vollständiger als jenes, aufnimmt.

Das Rohsteinschmelzen wird in niedrigen, 1,5—4,5 m hohen Öfen voll-

zogen, weil hohe Öfen die überdies eintretende Bildung von Eisenabscheidungen (Eisensauen) begünstigen, welche bei der niedrigen Temperatur in diesen Öfen unschmelzbar sind und zur Versetzung der letzteren führen. Der Rohstein enthält 4—20 % Ni, 4—22 % Cu, 35—55 % Fe; man röstet ihn und schmilzt ihn dann zur Anreicherung des Nickelgehaltes in Flamm- oder Schachtöfen unter Zuschlag von Quarz und Kalk (welche mit Eisenoxydul ein leicht schmelzbares Doppelsilikat geben) auf Konzentrationsstein mit 24—45 % Ni. Das Rösten und Schmelzen wird unter Umständen mehrmals wiederholt. Auf das Konzentrationsschmelzen folgt an manchen Orten ein Verblasen des Steines, was auf dem kleinen Kupfergarherd (Fig. 178) geschieht. Der Stein wird in grofsen Stücken auf dem Herde mit Koks eingeschmolzen und dann der Einwirkung des Gebläsewindes ausgesetzt; das Eisen wird als Oxyd durch die Koksasche und Herdmasse nach und nach so weit verschlackt, bis der Stein noch 6—10 % Eisen enthält. Auch in Bessemerbirnen ist das Verblasen mit gutem Erfolge versucht worden. Hier und da verschlackt man das Eisen vollständig durch ein Schmelzen des Steines in Flammöfen mit Quarz und Schwerspat. Die Kieselsäure treibt aus dem Schwerspate Schwefelsäure aus, welche bei der hohen Temperatur in schweflige Säure und Sauerstoff zerfällt; der letzere oxydiert zunächst das Schwefeleisen zu Eisenoxydul, welches mit Bariumoxyd und Kieselsäure eine leichtflüssige Schlacke bildet. Oxydiertes Schwefelnickel wird durch noch vorhandenes Schwefeleisen regeneriert.

Darstellung von Nickelspeise. Arsenhaltige Nickelerze verarbeitet man zweckmäfsig auf Speise; enthalten dieselben zugleich etwas Schwefel oder einen Überschufs von Arsen (d. h. mehr als zur Bildung von Halbarsennickel, Ni_2As, nötig ist), so röstet man die Erze. Das Röstgut wird sodann im Schachtofen unter Zuschlag von Schlackenbildnern (Quarz, Kalk etc.) einem reduzierenden Schmelzen unterworfen. Hierbei verschlackt sich das Eisen, jedoch kein Nickel, so lange genügend Arsen zur Bildung von Halbarsennickel vorhanden ist. Um den Übergang von etwa vorhandenem Kupfer in die Speise zu vermeiden, giebt man schwefelhaltige Zuschläge beim Schmelzen, welche einen das Kupfer aufnehmenden Stein bilden; der letztere nimmt gleichzeitig etwas Kobalt und Nickel, von jenem aber mehr als von diesem auf. Die auf diese Weise gewonnenen oder auch bei anderen Prozessen (s. Blei) gefallenen Speisen müssen, da sie noch arm an Nickel aber reich an Eisen sind, konzentriert werden. Es wird dies erreicht durch mehrfaches Wiederholen des Röstens und darauf folgendes Schmelzen im Flamm- oder Schachtofen (wie bei der Steinkonzentration), oder durch Verblasen (man läfst über die auf einem Herde eingeschmolzene Speise Wind streichen; Eisen geht dann neben etwas Kobalt und Nickel als

basisch arsensaures Salz in die Schlacke, welche zum Rohschmelzen kommt), oder endlich durch Schmelzen mit Quarz und Schwerspat, wo dann letzterer zur Bildung eines Steines beiträgt, welcher vorhandenes Kupfer aufnimmt.

Die konzentrierten Speisen bez. Steine (enthaltend Ni, Co, Fe, Cu, Pb, Bi, As, S) werden dann in Nickeloxydul übergeführt (bei kupferhaltigen Steinen bez. Speisen erfolgt kupferhaltiges Nickeloxydul). Es gelingt dies auf trockenem Wege, indem man jene stark oxydierend röstet. Durch Schmelzen mit Salpeter und Soda kann man dem Röstgute die letzten Mengen Schwefel und Arsen als Natriumsulfat bez. Natriumarseniat entziehen. Bei Anwendung des nassen Verfahrens, welches wegen der Manchfaltigkeit in der Zusammensetzung von Speisen und Stein grofse Verschiedenheiten aufweist, werden die betreffenden Nickelprodukte seltener direkt in Säuren gelöst; man entfernt vielmehr zunächst die Hauptmenge des Arsens und Schwefels in Speise und Stein durch Rösten und löst darnach das Röstgut in Salz- oder Schwefelsäure.

Aus der Lösung fällt man Kupfer, Blei, Wismut durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelbarium; darauf oxydiert man das Eisen mit Hilfe von Chlor oder Chlorkalk ohne Anwendung von Wärme (zuviel Chlorkalk schlägt Kobaltsesquioxydhydrat nieder) und fällt es mit kohlensaurem Kalke (Marmor), wobei gleichzeitig Arsensäure als arsensaures Eisen und bei Anwendung von schwefelsaurer Lösung Gips mitfallen. Durch vorsichtigen Zusatz von Chlorkalklösung zur völlig neutralen warmen Lösung wird das Kobalt als Sesquioxyd und schliefslich das Nickel mit Hilfe von Soda oder Kalk als Nickeloxydulhydrat niedergeschlagen. Letzteres führt man durch Glühen in den schwer löslichen Zustand über und befreit es von beigemengtem Kalk und Gips, indem man jenen zunächst mit Salzsäure extrahiert, dann den Gips durch Kochen mit Soda in Karbonat umwandelt und letzteres mit Salzsäure weglöst.

Das Nickeloxydul mufs nun noch zu Metall reduziert werden. Man erhält dabei das Nickel immer im ungeschmolzenen Zustande und zwar in Pulverform, wenn man das Nickeloxydul einfach mit Holzkohlenpulver in Tiegel stampft und diese dann glüht; als W ü r f e l n i c k e l, wenn man das Nickeloxydul mit einem kohlenstoffreichen Bindemittel, Syrup, Rohrzucker, Mehlteig zu Würfeln von 1—3 cm Seitenlänge formt und diese nach dem Trocknen in Tiegeln oder in Röhrenöfen, welche einen kontinuierlichen Betrieb gestatten, glüht. Aus kupferhaltigem Nickeloxydul erfolgt bei der Reduktion eine geschmolzene Kupfernickellegierung. Die Würfel nehmen während des Glühens mit Kohle mehr und mehr Kohlenstoff auf, dessen Gehalt im Maximum etwa 2 % betragen kann.

Aus Garnierit und anderen Nickelsilikaten wird durch Verschmelzen mit Koks unter Zuschlag von Flufsspat, Soda, Manganerzen etc. und unter Anwendung von auf 400° erhitztem Gebläsewinde Roheisennickel gewonnen, das 60—75 % Ni, 23—33 % Fe enthält, daneben bis 4 % C. Dieses Ferronickel ent-

kohlt man im Martinofen auf einem Herde von Nickeloxydul unter gleichzeitiger Verschlackung von Silicium, Eisen und Mangan; gegen Ende der Operation dient ein Zusatz von manganhaltigem Rohnickel zur Entfernung eines Sauerstoffüberschusses.

Die elektrolytische Gewinnung des Nickels aus Steinen oder Speisen hat bislang Bedeutung noch nicht gewonnen, wird aber jedenfalls in Zukunft die jetzt langwierigen Nickelgewinnungsprozesse verdrängen.

Aluminium.

Das Aluminium ward 1828 von Wöhler zuerst dargestellt; er erhielt es durch Reduktion von Chloraluminium mit Natrium zunächst als graues Pulver, 1845 aber in geschmolzenen Kügelchen. St. Claire Deville hat dann die Gewinnung des Aluminiums im Grofsen durchgeführt und 1855 zum erstenmale „Silber aus Lehm“ in Paris ausgestellt, nachdem ihm von Napoléon III., welcher sich für die Wöhler'sche Entdeckung lebhaft interessierte, reichlich Mittel zur Verfügung gestellt worden waren.

Die wertvollen Eigenschaften des Aluminiums verhiefsen diesem Metalle von Anfang an eine ausgedehnte praktische Verwendung, welche jetzt, da der Engrospreis des Aluminiums auf 5 Mk. für 1 kg herabgesetzt werden konnte, in der That eingetreten ist. 1855 kostete 1 kg 2400 Mk., 1889 noch 50 Mk., zur Zeit, wie schon erwähnt, 5 Mk. Es ist nicht ausgeschlossen, dafs der Preis noch weiter sinken wird; 2,50 Mk. dürfte die Grenze sein, unterhalb welcher eine gewinnbringende Darstellung des Metalles kaum mehr möglich sein wird. Dann ist das gleiche Volumen Aluminium (spez. Gewicht 2,7) etwa noch einmal so teuer als Zink (spez. Gewicht 7), von dem 100 kg augenblicklich mit ungefähr 50 Mk. bezahlt werden.

Das meiste Aluminium wird zur Zeit dargestellt von der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft Neuhausen (Schweiz), welche mit der Wasserkraft des Rheinfalles arbeitet; die Produktion im Jahre 1891 betrug etwa 170000 kg.

Eigenschaften und Verwendung. Das Aluminium ist ein zinnweifses, lebhaft glänzendes Metall von schönem Klange, hat im bearbeiteten Zustande ungefähr die Festigkeit des Zinkes, steht hinsichtlich der Härte zwischen Zinn und Zink und schmilzt bei etwa 700^0; die Dehnbarkeit kommt der des Silbers nahe. Die hervorragendste Eigenschaft des Aluminiums hingegen ist sein niedriges Eigengewicht, welches nur 2,6—2,7 beträgt und somit dreimal kleiner ist als das des Eisens. Auch die Widerstandsfähigkeit gegen trockne und feuchte Luft bei gewöhnlicher Temperatur ist von Bedeutung; besonders wertvoll aber hat sich das Verhalten des Aluminiums bei Temperaturen über Rotglut den

Oxyden schwerer Metalle gegenüber erwiesen, welchen es dann lebhaft Sauerstoff entzieht. Durch diese Eigenschaft ist das Aluminium in hohem Maſse befähigt, als Raffinationsmittel für schwere Metalle zu dienen; 54 % der gesamten Aluminiumproduktion allein sollen zur Herstellung dichter Eisengüsse verbraucht werden. Man verwendet ferner Aluminium zur Herstellung von wissenschaftlichen Instrumenten und anderen Bedarfsartikeln, vielfach im Kunstgewerbe, und manche Verwendung wird noch gefunden werden. Für Konstruktionen mit groſser äuſserer Belastung wird das Aluminium wohl kaum je in Wettbewerb mit anderen Metallen, besonders mit Eisen treten können, wie man früher gehofft hatte, weil das letztere im Preise immer wesentlich tiefer stehen wird als das Aluminium.

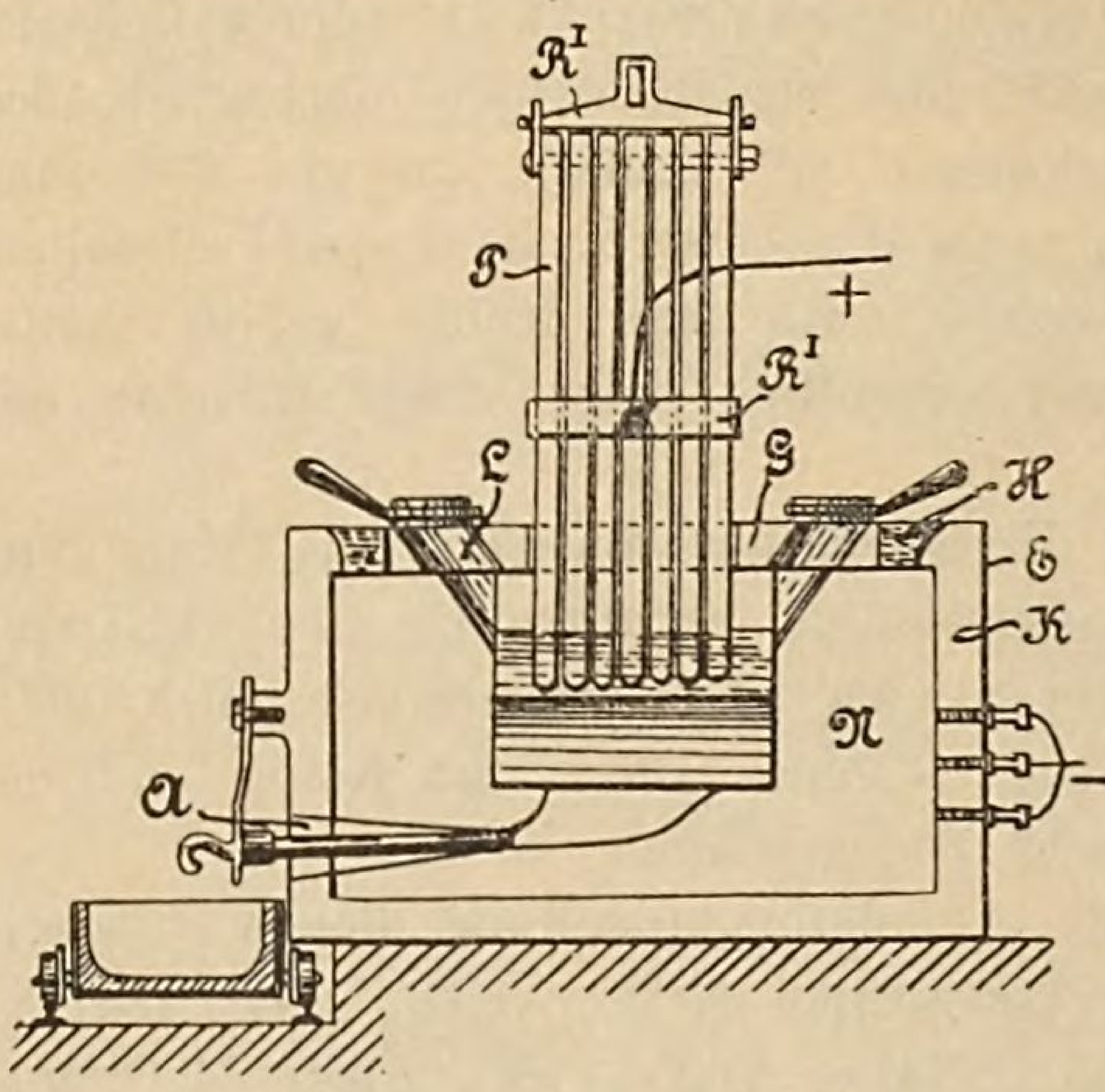
Mit fast noch wertvolleren Eigenschaften als das reine Aluminium sind die Legierungen desselben ausgestattet, vor allem die Aluminiumbronze und das Aluminiummessing. Aluminiumbronze mit 5—8 % Aluminium besitzt goldgelbe Farbe, schönen Glanz und Klang und besonders hervorragende mechanische Eigenschaften.

Als Ausgangsmaterial für die Aluminiumdarstellung dienen Beauxit (Aluminiumoxydhydrat mit durchschnittlich 60 % Al_2O_3, 25 % Fe_2O_3, 3 % SiO_2, 12 % H_2O); Kryolith: 6NaFe, Al_2Fe_6; Korund: Al_2O_3 und reine Thone. Der Beauxit wird mit Soda im Flammofen geglüht; es entsteht hierbei wasserlösliches Natriumaluminat, aus welchem man durch Einleiten von Kohlensäure reine Thonerde erhält.

Die Darstellung des Aluminiums ward bis vor kurzem derart ausgeführt, daſs man Chloraluminiumchlornatrium oder Kryolith im Gemenge mit Chlornatrium durch metallisches Natrium reduzierte; diese Gewinnungsmethode hat dem Verfahren von Héroult weichen müssen, welches das Aluminium wesentlich billiger liefert als das ursprüngliche Reduktionsverfahren. Die Methode von Héroult besteht darin, daſs durch den elektrischen Strom Thonerde zunächst geschmolzen und darauf in Aluminium und Sauerstoff zerlegt wird; der Sauerstoff verbrennt die aus Kohle bestehende Anode zu Kohlenoxyd, das Aluminium legiert sich mit der aus geschmolzenem Kupfer gebildeten Kathode. Die Schmelzung und Zerlegung der Thonerde geschieht in einem kastenartigen Behälter s. Fig. 205. Der Kasten E, auf dem Boden isoliert aufliegend, besteht aus (gut leitendem) Eisen oder anderm Metall und ist mit starken Kohlenplatten K ausgefüttert; in dem Kasten E befinden sich eine Anzahl Kupferstifte N, welche mit dem negativen Pole des Stromes in Verbindung gebracht werden. Der Kasten hat einen seitlichen Auslauf A, der mit einem Kohlenstab geschlossen werden kann. Die Anode P besteht aus einem Bündel von Kohlenplatten, welche oben und in der Mitte durch ein Rahmenstück zusammengehalten werden; der obere Rahmen hat eine

Öse zum Einhängen in eine Kette, mittels welcher das Kohlenbündel höher und tiefer gestellt werden kann; der Rahmen in der Mitte steht mit dem positiven Pole in Verbindung. Der Kasten ist oben mit Graphitplatten G abgedeckt, welche Öffnungen L zur Füllung des Kastens und zum Entweichen der sich darin entwickelnden Gase aufweisen; die Löcher L können durch mit Griffen versehene Platten geschlossen werden; der zwischen den Graphitplatten und dem Rande des Kastens e befindliche Raum ist mit Holzkohlenpulver H ausgefüllt.

Fig. 205.



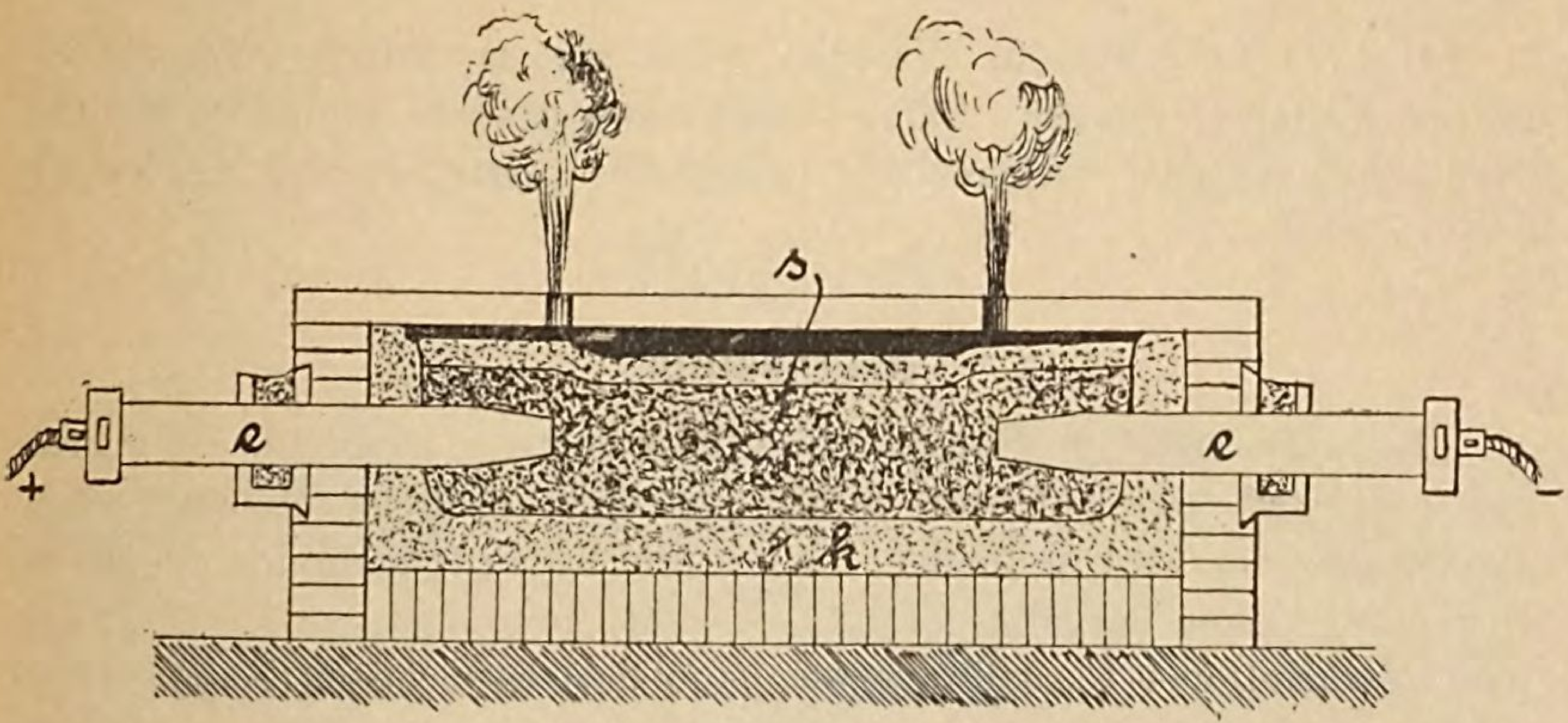
Die Elektrolyse der Thonerde wird damit eingeleitet, daſs man im Kasten zunächst Kupfer, welches als negativer Pol dient, durch den Strom zum Schmelzen bringt; sobald dies geschehen, füllt man Thonerde nach, welche auch ins Schmelzen gerät und dadurch leitend gemacht wird. Die Anode wird dann höher gehoben, der Strom geht nur durch die geschmolzene Thonerde und zerlegt dieselbe. Das abgeschiedene Aluminium verbindet sich mit dem Kupfer, der frei gewordene Sauerstoff mit der Kohle zu Kohlenoxyd, welches durch die Öffnungen entweicht. Durch das Stichloch A wird die zunächst gebildete Aluminiumbronze in eine Form abgelassen. Will man reines Aluminium darstellen, so füllt man, nachdem die Elektrolyse begonnen, nur Thonerde nach, bei Darstellung von Bronzen aber Thonerde und Kupfer in den gewünschten Verhältnissen.

Das ältere Verfahren der Gebrüder Cowles zur Darstellung von Aluminiumkupferlegierungen ist wesentlich verschieden von dem eben beschriebenen. Während bei dem Héroult'schen Prozesse thatsächlich geschmolzene Thonerde elektrolysiert wird, findet bei Cowles eine rein chemische Reduktion der Thonerde bei Gegenwart von Kohle und Kupfer statt unter dem Einflusse auſserordentlich hoher, durch einen elektrischen Strom erzeugter Temperaturen.

Der von den Gebr. Cowles verwendete elektrische Schmelzofen Fig. 206 ist aus feuerfesten Steinen hergestellt, 1,5 m lang, 0,3 m hoch und breit; er wird durch einen eisernen Deckel (mit einigen Flammlöchern) verschlossen, an den schmalen Seiten treten die Kohlenelektroden e ein. Auf den Boden des Ofens giebt man Holzkohlenpulver, dann kommt zwischen die Elektroden die Schmelzbeschickung s, ein Gemenge von Kupfergranalien, 8—9 kg, Korund-

stücken, 6—7 kg, und grober Holzkohle; der ganze Ofen wird schliefslich mit Holzkohle ausgefüllt. In einer Stunde ist die Schmelzung zu Ende, worauf man noch mehrere Male die Beschickung aufgiebt, um eine gröfsere Quantität

Fig. 206.



weifser Aluminiumbronze mit 15—35 % Cu zu erhalten, aus welcher durch Zusammenschmelzen mit Kupfer die schöne goldgelbe Legierung dargestellt werden kann.

Natrium und Kalium.

Beide sind zuerst von Davy auf elektrolytischem Wege aus den Chloriden dargestellt worden. Der Preis eines Kilogrammes Natrium ist etwa 6 Mk., der vom Kalium 100 Mk.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Natriums nach dem bis jetzt üblichen Verfahren dient kohlensaures Natrium. Man mengt 30 Gewichtsteile desselben innig mit 13 Teilen Holzkohle und 5 Teilen Kreide, calciniert das Gemenge und füllt es fest in Papierpatronen, welche man in eine glühende, in einem Flammofen erhitzte Eisenretorte von 1,2 m Länge, 0,14 m Durchmesser und 0,01 m Wandstärke einträgt. Diese Retorten schiebt man, um sie vor dem Feuer zu schützen, in Röhren von feuerfestem Thon und stampft den Zwischenraum mit Chamotte vollkommen aus. Nachdem die Retorte geschlossen worden ist, wird sie auf Weifsglut erhitzt; es entweicht zunächst Kohlenoxyd, später Natriumdampf, welcher sich in einer mit nassen Tüchern umwickelten Vorlage verdichtet. Man schmilzt das Natrium unter Petroleum, prefst es durch Leinwandbeutel und giefst es in Barren.

Castner reduziert Natriumhydroxyd durch Eisencarbid FeC_2 in grofsen Stahlgefäfsen, deren 20 durch eine Generatorgasfeuerung erhitzt werden. Das Eisencarbid wird erhalten durch Erhitzen von Eisenspänen mit Pech.

$$6\,NaOH + FeC_2 = Na_2 + 2\,Na_2CO_3 + 3\,H_2 + Fe.$$

Netto reduziert ebenfalls Natriumhydroxyd mit Kohle; die Umsetzung geht gemäfs der Gleichung vor sich:

$$4\,NaOH + 2\,C = 2\,Na + Na_2CO_3 + 2\,H_2 + CO.$$

Die Reduktion vollzieht sich in einer zur Rotglut erhitzten und mit Holzkohlenstückchen gefüllten Retorte, in welche beständig Natriumhydroxyd fliefst.

Das Kalium wird in ähnlicher Weise wie das Natrium aus kohlensaurem Kalium gewonnen. Dabei entsteht stets das sehr explosible Kohlenoxydkalium $K_6C_6O_6$, welches das Ausbringen verringert und das Kalium teuer macht.

Magnesium.

Es ward 1852 von Bunsen durch Elektrolyse dargestellt. Der Preis von 1 kg stellt sich auf etwa 45 Mk.; es dient zu Beleuchtungszwecken. Das Magnesium wird in ähnlicher Weise wie früher Aluminium aus einem Doppelsalze, dem Carnallit ($KMgCl_3 + 6\,aq$) gewonnen; auf 10 Gewichtsteile geschmolzenen Carnallit verwendet man 1 Gewichtsteil Natrium und 1 Teil zerriebenen Flufsspat. Die Reduktion erfolgt bei fleifsigem Durchkneten der Schmelzmasse in auf Rotglut erhitzten Tiegeln. Die Ausbeute beträgt 75—80 $^0/_0$ der berechneten Menge; aus der Schlacke erhält man Magnesiumstaub. Durch Destillation in einem indifferenten Gasstrome (Wasserstoff, Leuchtgas) kann das erhaltene Magnesium gereinigt werden, ebenso durch Schmelzen mit Chlormagnesium und Chlornatrium.

Neuerdings stellt man das Metall fast ausschliefslich durch Elektrolyse des Carnallites her; derselbe wird in einem eisernen Tiegel, welcher zugleich als neg. Elektrode dient, geschmolzen; als positiven Pol verwendet man Kohle. Im übrigen mufs für Ableitung des Chlors Sorge getragen werden, ebenso wie für Zuleitung indifferenter Gase, damit das Magnesium nicht verbrennt.

Register.

A.

Abbinden 179, 186, 187.
Abbrand 45, 48, 613.
Abdampfen 63, 64, 81, 113.
Abels Prober 301.
Abfindung 462.
Abietinsäure 329.
Abmaischen 445.
Abraumsalze 111.
Abgang 612.
Absorber 91.
Absorptionsmaschinen 33.
Abstrich 654.
Absüfsen 365.
Abtreiben 649.
Abwässer 41.
Abziehen 569.
Acetate 311.
Aceton 312.
Acetylzahl 328.
Äpfelwein 434.
Äscher 584.
Ätzen des Glases 218.
Ätzkali 121.
Ätznatron 83.
Ätzpappen 571.
Affination 667.
Agar-Agar 596.
Alabaster 190.
Alabasterglas 218.
Alaun 132.
„ konzentrierter 133.
„ römischer 133.
„ kubischer 132, 133.
„ neutraler 132.
Alaunerde 134.
Alaungerberei 588.
Alaunieren 556.
Alaunmehl 135.
Alaunschiefer 134.
Alaunstein 133.
Albumin 566.
Albuminfarben 575.
Ale 454.
Alfenide 689.
Alizarin 507, 512, 528, 553.
Alizarinblau 531, 553, 572.
Alizarinbordeaux 530, 553.
Alizarincyanin 530, 553.
Alizaringelb 527.
Alizaringranat 531, 553.
Alizaringrün 531, 553.
Alizarinindigblau 531, 553.
Alizarinlacke 530.
Alizarinorange 531, 553.
Alizarinrot 530, 543, 568.
Alizarinschwarz 531, 553, 574.
Alizarintinte 578.
Alkaliacte 3, 73.
Alkaliblau 520, 551.
Alkanna 508.
Alkohol 457, 477.
Alkohole 478.
Alkoholisieren 430.
Alkoholometrie 464.
Allonge 678.
Allylalkohol 312.
Alpacca 538.
Aludel 673.
Aluminium 624, 692.
Aluminiumbronze 693, 695.
Aluminiumoxyd 136.
Alunit 133.
Amalgamation 601, 656, 664.
Amalgame 673.
Amalgamspiegel 224.
Amidoazobenzol 524.
Amine 122.
Amethyst 220.
Ammoniak 30, 287.
Ammoniaksoda 67, 88.
Ammoniakwasser 265, 287.
Ammoncarbonat 152, 292.
Ammoniakreinigung 268.
Ammonsulfat 154, 287.
Amylalkohol s. Fuselöl.
Amylcellulose 471.
Anglesit 630.
Angufs 249.
Anhydrit 61, 111.
Anilin 514.
Anilinfabriken 512.
Anilinblau 519, 548.
Anilinschwarz 562, 534.
Anilinviolett 518, 548.
Annagelb 221.
Anlassen 619.
Anlafshärte 619.
Anlauffarben 221, 222, 501.
Anschwänzen 447.
Anstellen 452, 473.
Anthracen 286, 528.
Anthracenöl 286.
Anthracenbraun 530, 553.
Anthracenfarbstoffe 528, 552, 558, 570.
Anthracengrün 523, 553.
Anthracitkohle 14.
Anthrachinon 528.
Anthragallol 530, 553.
Anthrapurpurin 530, 553.
Antichlor 46.
Antimon 685.
Antimonabstrich 636.
Antimonbeizen 549, 573.
Antimonglas 685.
Antimonsilber 648.
Antimonstern 687.
Antimonzinnober 685.
Antiseptica 284.
Anziehen 179, 186, 187.
Apatit 146.

Appretieren 404, 577.
Araeometer 464.
Argandbrenner 256, 270.
Argentan 689.
Aroma 431.
Arrac 460.
Arrow-root 403.
Arsen 683.
Arsenabstrich 636.
Arsenglas 684.
Arsenige Säure 684.
Arsenikrubin 500.
Arsensäureverfahren 514.
Asbest 58.
Asche 121, 130.
Ashley-Verfahren 212.
Asphalt 253, 286, 307.
Asparagin 355.
Assimilation 134, 344.
Astralöl 300.
Atmung, intramolekulare 417.
Attenuation 452.
Auers Glühlicht 275.
Aufbereiten 598.
Aufgufsverfahren 444.
Augustins Prozefs 659.
Auramin 521, 548.
Aurin 521.
Auripigment 499.
Auslaugen 79.
Aussalzen 330, 594.
Ausscheidung 386.
Aventuringlas 222.
Avignonkörner 509.
Avivieren 556.
Azofarbstoffe 523, 551, 563.

B.

Bacillen 415, 421, 491.
Backsteine 249.
Bacterien 415, 421.
Bäuchen 541.
Bagasse 390.
Balling 450.
Barillasoda 66.
Barthel 469.
Basische Steine 251.
Basisches Verfahren 627.
Bastose 537.
Bastseife 542, 548.
Batate 460.
Baumöl 319.
Baumwolle 536.
Baumwollbeizen 549, 554.
Baumwollfarbstoffe 527, 552.
Baumwollsaatöl 319.
Bauxit 136, 693.
Beerenwein 434.
Beizen 503, 544, 549, 553, 554.
Beleuchtung 256.
Bengalisches Feuer 164.
Benzidin 527.
Benzidinfarbstoffe 527, 552.
Benzin 283, 300, 305, 315.
Benzoazurin 528, 552.
Benzol 280, 282, 513.
Benzopurpurin 528, 552.
Berberin 510.
Bergblau 501.
Berggrün 501.
Berieselung 42.
Berieselungskühler 407, 449.
Berlinerblau 294, 563, 576.
Berthierit 686.
Bessemerprozefs 624, 642.
Besteuerung des Bieres 436.
Besteuerung des Spiritus 462.
Besteuerung des Zuckers 352.
Beta vulgaris 350.
Betaïn 354.
Beton 189.
Bicarbonat 84, 94.
Bienenkorböfen 277.
Bienenwachs 321.
Bier 435.
Biere 454.
Biercouleur 408.
Bierhefe 417, 451.
Bierkrankheiten 451.
Biertrübung 451.
Bierwürze 452.
Bindezeit 187.
Bildsamkeit 228.
Bimsstein 181.
Birkenteer 312.
Birotation 405.
Biscuit 246.
Bismarckbraun 525, 548.
Bister 502, 563.
Bittermandelölgrün 520, 548.
Bittersalz 111, 115.
Bitumen 302.
Bixin 511.
Blanc-fixe 498.
Blackband 612.
Blanchiereisen 587.
Blankkochen 373.
Bläuen 381, 402.
Blauholz 506, 553, 558, 573, 579.
Blauholztinten 579.
Blauöl 514.
Blei 629.
Bleichen 128, 412, 539.
Bleichflüssigkeiten 99, 103.
Bleichert 431.
Bleichkalk 99, 101.
Bleichlithion 102.
Bleichromate 500.
Bleiglanz 630.
Bleiglas 197, 215, 217.
Bleiglätte 499, 654.
Bleikammer 51, 54.
Bleikrystall 197, 215.
Bleiröhren 37.
Bleiseife 329.
Bleistein 633.
Bleiweifs 496.
Blende 677.
Blendfarbe 569.
Blöfse 585.
Blume 431, 561.
Blutlaugensalz 120, 293.
Blutmehl 154.
Blutstein 499.
Bocks Kanalofen 238.
Böckser 428.
Bogheadkohle 302.
Bohnerz 612.
Bombonne 75, 128.
Boracit 111.
Boratglas 215, 217.
Borax 131.
Borsäure 131, 196.
Bordeaux 526, 551.
Bouquet 431.
Brache 144.
Brains Pulver 168.
Branntwein 457.
Brasileïn 507.
Brasilienholz 507, 553.
Brasilin 507.
Brauerpech 453.
Braunbier 455.
Braunkohle 12, 253, 302.
Brauneisenstein 612.
Braunschweiger Grün 501.
Braunstein 99, 104, 203.
Brausteuergebiet 436.
Brechen der Würze 449.
Brechweinstein 433, 549.
Bremer Blau 501.
Bremer Grün 501.
Brenner 269.
Brennereien 458.

Brennstoffe. feste 11.
„ flüssige 18.
„ gasförmige 19.
Briketts 15.
Brillantgrün 520, 548.
Brillantschwarz 527, 551.
Brillenglas 220.
Brisanz 159.
Britanniametall 685.
Brix 464.
Brom 117.
Bronzefarben 500.
Bronzen 637.
Broyhan 456.
Brückners Ofen 656.
Brüden 362, 369.
Brüdenpumpe 369.
Bürstenapparat 399.
Buntfeuer 164.
Buntkupfererz 637.
Bunzlauer Geschirr 247.
Butter 322.
Butterfett 325.
Buttersäuregärung 422.
Butzenfenster 213.

C. (S. auch K.)

Cachou 510.
Cadmium 679.
Cadmiumgelb 500.
Calcarone 44
Calcinieren 82, 599.
Calorie 6, 156.
Calorimeter 8.
Calorisatoren 359.
Campagne 352.
Campêcheholz 506.
Camwood 507.
Canadol 300.
Cannelkohle 14.
Caput mortuum 58, 499.
Carbazolgelb 528, 552.
Carbolineum 286.
Carbonisieren 81, 538.
Carbonit 164.
Carburieren 275.
Cario-Feuerung 17.
Carmoisin 559.
Carnallit 61, 62, 111, 113, 155, 696.
Carnaubawachs 321.
Carotin 508.
Carré-Maschinen 33.
Carthamin 508.
Caseïn 322.
Catechin 510.
Catechu 510, 549, 562, 575, 583.
Cazoprozefs 658.
Celluloid 170.
Cellulose 169, 409, 461, 536.
Cellulose-Dynamit 168.
Cement 179—189.
Cementkupfer 646.
Cementöfen 185.
Cementstahl 610, 629.
Cementwasser 645.
Centrifugen 324, 375, 381, 399.
Ceresin 307, 337.
Cerise 514, 548.
Chagrin 587.
Chamois 563.
Chamotte 228, 250.
Champagner 433.
Chanceverfahren 86.
Chaptalisieren 429.
Charge 598.
Chässistuch 567.
Cheppeystein 181.
Chilesalpeter 125, 154.
China clay 135, 138, 226.
Chinaldin 532.
Chinasilber 689
Chinolin 531, 532.
Chinolingelb 532, 552.
Chlor 99, 107.
Chlorammonium 291.
Chloratpulver 164.
Chlorbleiche 539.
Chlorcalciumlaugen 94, 107.
Chloren 569.
Chlorentwickler 100.
Chlorextraction 665.
Chlorierendes Rösten 645.
Chlorkalium 110, 155.
Chlorkalk 99, 101, 539.
Chlorkohlenoxyd 519.
Chlormagnesium 107, 119.
Chlorsaures Kali 68, 99, 103.
Chlorsilber 619.
Chlorstickstoff 156.
Cholesterin 124, 318.
Chondrin 592
Chrom im Eisen 612.
Chromate 124.
Chromaventurin 220.
Chrombeizen 555.
Chromgelb 500, 564, 577.
Chromgrün 502.
Chromolith 246.
Chromorange 564.
Chromotrope 527.
Chromotropsäure 526.
Chromrot 500.
Chromschwarz 573, 558.
Chromviolett 521.
Chrysamin 528, 552.
Chrysanilin 514, 548.
Chrysoidin 524, 548.
Chrysophenin 528, 552.
Cider 434.
Cisternendampfer 297.
Citronensäure 571.
Clapôt 540.
Claus-Ofen 88.
„ -Verfahren 268.
Clergets Formel 379.
Coblenzer Geschirr 246.
Coccus 508, 509.
Cochenille 508, 535, 553, 559.
Coelestin 389.
Coeruleïn 523, 553.
Coffeyblase 291, 480.
Cognac 432, 459, 461.
Cognacöl 432.
Collodium 170.
Collodiumwolle 166, 169.
Colophonium 329, 331.
Contactsubstanz 58.
Converter 625.
Coprah 319.
Cordurié-Schnabelsches Verfahren 653.
Coriin 581
Corium 581.
Cornishstone 246.
Couleur 408.
Coupage 429.
Cowles Verfahren 695.
Cowpers System 604.
Crocin 508.
Croceïnsäure 526.
Crownglas 212.
Crownleder 590.
Cubaholz 509.
Cudbear 508.
Cupolofen 616.
Curcuma 510, 553, 560.
Curcumin 510.
Cutch 510, 583.
Cyanverbindungen 292.
Cylinder 256.
Cylinderöl 341.
Cylinderofen 78.

D.

Dachpappe 280.
Dämpfen 467, 570.
Damascener Stahl 628.
Dampfblau 576.

Dampfdruck 8.
Dampffarben 569, 576.
Dampfleim 593.
Dampfregulator 483.
Dari 460.
Darren 440.
Darrmalz 440, 472.
Dattelpalme 392.
Davenporter Geschirr 249.
Deacons Chlorgewinnung 106.
Decken 381.
Deckkläre 381.
Decoctionsverfahren 444.
Degorgieren 434.
Dégras 587, 590.
Degummieren 569.
Delffter Geschirr 225.
Denaturieren 65, 282, 463.
Denitrieren 166.
Dephlegmation 480, 485.
Depression 200.
Desinfektion 284.
Desintegrator 148.
Destillation 281, 290, 457, 477, 484, 600.
Destillation, trockene 152, 252, 261, 296, 303.
Detonieren 171.
Deul 620.
Dextran 354, 422.
Dextrin 407, 409, 443, 566.
Dextrose 404, 425.
Dialyse 356.
Diamant 217.
Diamantschwarz 527, 551.
Diaminblau, — echtrot, — goldgelb, — grün, — scharlach, — schwarz 528, 553.
Diastase 414, 435, 438, 467.
Diazoverbindungen 524.
Dickmaische 444, 462, 468, 471.
Dicksaft 367.
Dicksaftkörper 370.
Dietzsch' Ofen 178.
Diffusion 356.
Diffusionsbatterie 358.
Diffuseure 358.
Dimethylanilin 518.
Dinasteine 251.
Dinitrocellulose 169.
Diphenylaminorange 525, 551.
Dippels Öl 152.
Disazofarbstoffe 527.
Dissociation 10.
Dividivi 583.
Dötschprozefs 617.
Dolomitsteine 251.
Dornenstein 63.
Dosieren 434.
Doppelsuperphosphat 149.
Dowsongas 26.
Drahtglas 201.
Drehkälke 584.
Drehungsvermögen 348, 355.
Drehventil 22.
Dreikörper 368.
Drittel-System 651.
Druck, direkter 568.
„ indirekter 571.
Druckerschwärze 287, 320, 502.
Druckfarben 569.
Druckmaschine 567.
Druckregler 268.
Druckwalzen 567.
Drummonds Kalklicht 255.
Drusenöl 432.
Dualin 168.
Duckstein 181.
Dulongs Formel 7.
Dünger 144.
Düngwert 151.
Dulcin 349.
Dünnsaft 367.
Dünnsaftkörper 370.
Dynamit 166, 167.

E.

Eau de Javel 99.
Echtgelb 523, 551.
Echtrot 525, 551.
Edelfäule 425.
Edelsteine, künstl. 217, 220.
Eichenrinde 582.
Eichenrot 582.
Eigenbrenner 461.
Einbadmethode 559.
Einsumpfen 249.
Einwurfsmelis 383.
Eis 28.
Eisen 608.
Eisen, emalliertes 223.
Eisen, schmiedbares 618.
Eisenbeizen 555.
Eisenerze 612.
Eisenkies 48.
Eisenlack 286.
Eisenmangan 613.
Eisenmennige 499.
Eisenoxyd 499.
Eisenoxydreinigung 266.
Eisenglanz 612.
Eisenrot 48, 58, 134, 499.
Eisensauen 640.
Eisenschwarz 558.
Eisessig 311.
Eisglas 213.
Eismaschinen 30.
Eisstein 138.
Elektrolyse 98, 104, 644, 646, 669, 693, 696.
Elfenbeinmasse 191.
Elution 385.
Email 222.
Emailfarben 243.
Emeraldin 563.
Emulsin 414.
Emulsionsverfahren 556.
Endlauge, Stafsfurter 113, 119.
Endosperm 401.
Energie 158.
Engels Verfahren 119.
Englischrot 58, 499.
Englischer Prozefs 631.
Engobe 249.
Enlevagen 571.
Entflammungspunkt 301.
Entglasen 202.
Enthaaren 584.
Entphosphorung d. Eisens 627.
Entschälen 542.
Entzuckerung der Melasse 383.
Enzian 460.
Enzyme 414.
Eosine 522, 560.
Epidermis 581.
Erdfarben 496.
Erdpech 307.
Erdnussöl 319.
Erdöl 18, 253, 295.
„ , künstliches 296.
Erdölrückstände 301.
Erdwachs 253, 302, 306.
Erhärten des Mörtels 179, 186, 187, 188.
Erythrin 507.
Erythrit 507.
Erythrosin 522, 560.
Erze 597.
Escherich-Ofen 238.
Esse 16.
Essig 491.
Essigaal 491.
Essigäther 171, 311.
Essigbilder 492.

Essigessenz 491.
Essiggut 491.
Essigmutter 491.
Essigpilz 421, 491.
Essigsäure 253, 310, 491.
Essigsäuregärung 491.
Estrichgips 191.
Etagenofen 178, 232.
Excremente 154, 287.
Exeli-Ofen 674.
Exhaustor 265.
Explodieren 171.
Explosionswärme 158.
Explosivstoffe 156.
Exportprämie 352, 463.
Extrakt 431, 444, 450, 452.
Extraktion 315.
Extraktgerberei 585.

F.

Fabrikatsteuer 463.
Fadenprobe 374.
Fäkalien 154.
Fällung 384.
Färbeapparate 546.
Färben 494, 535, 543.
Färben gemischter Gewebe 564.
Färben des Leders 587.
Färbemethode beim Druck 568.
Färberei 535.
Färbereiche 509.
Färberröte 507.
Fäulnis 421.
Fäulnisalkaloide 421.
Fahlerze 648.
Fahnejelms Wassergasbrenner 275.
Falzen 587.
Farbenfabriken 512.
Farbhölzer 506.
Farbmalz 441.
Farbstoffe 494.
" basische 547, 573.
" substantive u. adjektive 543.
" indifferente 560, 574.
" künstliche 510.
" lichtempfindliche 496.
" mono- und polygenetische 543.
" organische 503.
" phenolartige 552, 572.
" saure 551.
Farin 382.
Faro 456.
Faserstoffe 536.
Fafs 453.
Fafsgeläger 427.
Fafsseife 333.
Faulbaumholz 162.
Fayence 224, 247.
Federsalz 134.
Federweiser 426.
Fein 607.
Feinbrennen 655.
Feinkies 49.
Feinsprit 486.
Feinspritautomat 488.
Feldmann-Apparat 290.
Feldöfen 175, 231.
Feldspat 195, 241.
Fensterglas 212.
Fermente 414, 438.
Ferricyankalium 294.
Ferrocyanverbindungen 120, 293.
Fescas Verfahren 402.
Fette 313, 326, 329, 341.
Fettextraktion 315.
Fettgares Leder 590.
Fettgas 273.
Fettkalk 175.
Fettkochen 374.
Fettöl 306.
Feuerbrücke 16.
Feuerungsanlagen 8, 15, 18.
Feuerfeste Stoffe 250.
Feuerfestigkeit 229.
Feuerschwindung 228.
Feuerzeug 173.
Fibroin 538.
Filigranglas 223.
Filterpresse 363.
Filzmalz 440.
Firnis 320.
Fischguano 154.
Fischleim 595.
Fischtalg 318.
Fisetholz 509.
Fixieren 549, 553, 555, 569.
Fixiersalz 46.
Flachs 537.
Flachs Verfahren 652.
Flächenberieselungskühler 449.
Flamme 255, 335.
Flammenentfaltung, freie 11, 206.
Flammöfen 15, 175, 231, 605.
Flammofenfrischen 622.
Flammrohrpfannen 113.
Flandrisches Geschirr 246.
Flaschen 211.
Flavin 509.
Flavopurpurin 530, 553.
Flechtenfarbstoffe 567.
Flechtenspiritus 471.
Fliegenstein 683.
Flintglas 215, 216.
Florentiner Lack 509.
Flugstaub 51, 608.
Fluor 147.
Fluoraluminiumnatrium 136.
Fluorcalcium 136.
Fluoresceïn 522.
Flufs 222, 244.
Flufseisen 619, 623.
Flufsmittel 229, 241.
Flufssäure 218, 472.
Flufsstahl 610, 623.
Fluten 399.
Form 604.
Formaldehyd 517.
Formzange 211.
Foulardieren 549.
Fortschaufelungsofen 632.
Franckes Verfahren 658.
Freskomalerei 193.
Frisch 608.
Frischen 621.
Frischherd 621.
Frittenporzellan 226, 245.
Froschlaichpilz 422.
Fruchtwasser 399, 400, 468.
Fruchtwein 434.
Fruchtzucker 405.
Fuchs 16.
Fuchsin 509, 548.
Füllen der Seife 332.
Füllmasse 367, 373.
Fuselöl 416, 427, 432, 478, 487, 490.
Fustik 509.
Fustin 509.

G.

Gaar 607, 617.
Gabanholz 507.
Gänsefett 317.
Gänze 616.
Gärbottich 451, 471.
Gärbstahl 629.
Gärkeller 451.
Gärung 414, 426, 450, 471.
Gärungsgewerbe 415.
Gärungsgummi 422.
Gärungstheorien 416.

Gärungsverfahren 461.
Galaktan 354.
Galeerenofen 58.
Galläpfel 583.
Galleïn 523, 553.
Gallisieren 430.
Gallocyanin 533, 553.
Galloflavin 531, 553.
Gallseife 332.
Gallussäure 578.
Galmei 677.
Galmeiofen 602.
Garance 507.
Garbrand 243.
Garnierit 689.
Garouille 583.
Gasanalyse 271.
Gasbehälter 268.
Gasbeleuchtung 257.
Gasbrenner 269.
Gasdruck 158.
Gaserzeuger 21.
Gasfeuerung 18, 178, 206, 238, 261.
Gashygiene 272.
Gaskammerofen 238.
Gasleitungsrohre 269.
Gasmesser 269.
Gasöl 306.
Gasolin 300.
Gasometer 268.
Gasreinigungsmasse 49, 292.
Gasretorten 261.
Gasrohre 268.
Gasuhren 269.
Gaswasser 265, 288.
Gay-Lussac-Turm 51, 54.
Gattieren 598.
Gefäfsöfen 607.
Gelatine 595.
„ -Dynamit 169.
Gelbbeeren 509, 553, 560.
Gelbglas 684.
Gelbholz 509, 560.
Gelbkraut 520.
Generator 21.
Generatorgas 19, 21.
Genever 460.
Genteles Grün 502.
Gerberei 580.
Gerbsäuren 549, 578, 582.
Gerbstoffe 582.
Gerste 435.
Gerstenhöfers Ofen 639.
Geschirr, flandrisches, koblenzer, nassauisches 225, 246.
Gestell 602.
Getreide 460.
Getreidebrennerei 466.
Gewehre 172.
Gibbs Flammofen 645.
Gicht 598.
Gichtgas 22, 604, 617.
Giftmehl 604.
Gilchrits-Verfahren 624.
Gips 190.
Gipsen 428.
Glacégerberei 588.
Glätte 654.
Glas 194.
„ geätztes 218.
„ gefärbtes 219.
„ gegossenes 212, 213.
„ gelüstertes 222.
„ geprefstes 213.
„ geschliffenes 213, 214.
„ getrübtes 217.
„ graviertes 219.
„ irisierendes 222.
„ Jenenser 217.
„ mattiertes 218.
„ optisches 215, 216.
Glasblasen 210.
Glaserkitt 321.
Glaserz 648.
Glasgalle 204.
Glashafen 205.
Glashärte 619.
Glaskopf 612.
Glasmalerei 219, 221, 223.
Glasmosaik 223.
Glasöfen 205.
Glasperlen 223.
Glassätze 204.
Glasseife 203.
Glasspiegel 223.
Glastaschen 207.
Glasthränen 201.
Glasur 223, 241, 242, 248, 249.
Glasurfarben 243.
Glattbrand 243.
Glaubersalz 73, 115.
Gloversäure 54.
Gloverturm 51, 53.
Glühfrischen 629.
Glühlicht 255, 275.
Glutin 592.
Glycerin 338, 456.
Glycose 343, 407.
Gold 662.
Goldamalgam 663.
Goldbalsam 244.
Golderze 663.
Goldpurpur 244.
Goldrubin 222.
Goldschaum 651.
Goldschwefel 500.
Gommelin 409.
Gose 456.
Gossypium 536.
Gossypose 354.
Goudron 305, 307.
Gradierwerk 63.
Grätzer Bier 455.
Granulated 382.
Granulose 394.
Graphit 162, 502, 611.
Graphittiegel 251.
Grauspiefsglanzerz 685.
Grenadin 515, 548.
Griechisches Feuer 161.
Gröning-Pampesche Tabelle 484.
Grubengerbung 585.
Grubenschmelz 223.
Grudekoks 306.
Grundseife 332.
Grüneberg-Apparat 290.
Grünmalz 440, 467.
Grünsirup 373, 377, 381.
Grünspan 501.
Guajacol 312.
Guano 147, 154.
Guanophosphat 147.
Guhrdynamit 167.
Guignets Grün 502.
Gummi 354, 409, 566.
Gummilack 509.
Gufs, schmiedbarer 600, 629.
Gufseisen 610.

H.

Haare 538.
Haarsalz 134.
Hämateïn 506, 553, 573, 579.
Hämatinon 221.
Hämatoxylin 506, 553, 579.
Hämatoxylon 506.
Hänge 569.
Hafen 205.
Hafenofen 207.
Halbporzellan 248, 249.
Hallesches Verfahren 401.
Hammeltalg 317.
Handdruck 567.
Handscheidung 598.
Hanf 537.
Hanföl 320.

Hansens Reinhefe 418.
Hargreaves-Sulfat 72.
Hartglas 201.
Hartgufs 611.
Hartporzellan 239.
Harz 329, 331.
Harzöl 342.
Harzseife 331.
Hasenclever-Helbig-Ofen 677.
Haubenhafen 205.
Haufen 309.
Hausenblase 595.
Haut 581.
Hautleim 592.
Hauyn 137.
Hefe 415, 417, 451, 472, 476.
Hefefabriken 467.
Hefengut 472.
Hefenkammer 472.
Hefenmaische 472.
Hefenwein 430.
Hefetrübung 419, 451.
Hefner-Licht 271.
Hehners Tabelle 465.
Hehners Zahl 327.
Heizgas 272.
Heizwert 6, 19.
Helianthin 525.
Hemlockrinde 582.
Henze 467.
Herdfrischen 621.
Herdglas 207.
Herdöfen 601, 602.
Hermites Verfahren 103.
Héroults Verfahren 693.
Hessisch-Purpur 528, 552.
Hills Verfahren 268.
Hirschhornsalz 262.
Hitzeleiter 236.
Hochöfen 602, 614.
Hochofenschlacke 182.
Hoffmanns Futterbrot 403.
Hohlglas 210.
Hollefreund 467.
Holz 11, 308, 411.
Holzasche 121, 154.
Holzcellulose 409.
Holzessig 310.
Holzgas 273, 309.
Holzgeist 311.
Holzkohle 162, 310, 487.
Holzmodel 566.
Holzschliff 411.
Holzstoff 410.
Holzteer 312.
Holzverkohlung 253, 308.
Honig 405, 406.
Hopfen 447.
Hornmehl 154.
Hüttenkunde 597.
Hüttenprozesse 599.
Hüttenrauch 48.
Humulus lupulus 447.
Humus 144, 145.
Hyalithglas 220.
Hydraulik 263.
Hydrocarbon 273, 306.
Hydrolyse 414, 443.
Hydrosulfitküpe 561.

J.

Japanwachs 320.
Jet 13.
Jetschwarz 527, 551.
Ilges' Apparat 483, 488.
Imprägnieren 192.
Impfen 421.
Indican 503.
Indigblau 560.
Indigblausulfosäuren 505.
Indigkarmin 505, 551.
Indigküpe 561.
Indigo 503, 535.
Indigo, künstlicher 505.
Indigodruck 574.
Indigoersatz 506, 558.
Indigofera 503.
Indigweifs 504.
Indirubin 504.
Indophenol 533.
Indulin 532, 548, 579.
Indulintinte 579.
Infusionsverfahren 444.
Inversion 347, 379.
Invertin 414.
Invertzucker 379, 405.
Jod 129.
Jodzahl 328.
Iridium 671.
Isatin 505.
Isatis tinctoria 503.
Isomaltose 444.
Isoparaffine 342.
Juchtenleder 587.
Judenpech 307.
Jungbier 453.
Jungfernöl 319.
Jungwein 427.
Juniperus 460.
Jute 537.

K.

Kadmium 679.
Kälteerzeugung 28.
Kältemaschinen 30.
Kältemischungen 29.
Kämme 424.
Kännelkohle 258.
Kärntner Prozefs 631.
Käse 323.
Kahmpilz 420.
Kaisergelb 221.
Kaiseröl 300.
Kainit 62, 111, 116, 155.
Kalbkid 589.
Kakaobutter 320.
Kalandern 577.
Kali, caustisches 121.
Kaliber, kleines 171.
Kaliglas 197.
Kalidünger 155.
Kalihydrat 121.
Kalisalpeter 124.
Kalisalze 109.
Kaliseife 333.
Kalium 695.
Kaliumbichromat 124.
Kaliumcarbonat 119.
Kaliumchlorat 103.
Kalium-Magnesiumsulfat 116, 155.
Kalium-Natriumcarbonat 123.
Kaliumpermanganat 124.
Kaliumphosphat 155.
Kaliumsulfat 116.
Kalk 175, 362.
„ hydraulischer 180, 183.
Kalken 584.
Kalkglas 197.
Kalköfen 175, 362.
Kalkpräcipitat 153.
Kalorisator 358.
Kaltbruch 611.
Kaltluftmaschine 34.
Kammerofen, Mendheims 238.
Kammerpresse 365.
Kammersäure 55.
Kammfett 318.
Kampher 170.
Kanalofen 238.
Kandis 382.
Kannelkohle 302.
Kannenbäckerland 224.
Kaolin 135, 138, 226, 230, 240.
Kapsel 243, 482.
Karamel 408.
Karat 663.
Karbolöl 283.

Karbolsäure 283.
Karbolseife 284.
Karbonisieren 81, 538.
Karmin 509.
Karminsäure 508, 553.
Kartoffel 393, 398, 460.
Kartoffelbrennerei 466.
Kartoffelreibe 398.
Kartoffelstärke 397.
Kartoffelwage 397.
Kaschmir 538.
Kasseler Gelb 500.
Kasseler Ofen 232.
Kasselmanns Grün 502.
Kassette 243.
Kassonade 391.
Kastanie 460.
Kattundruck 535.
Kaustisieren 89.
Keimen 438.
Keimling 401.
Keithprozefs 636.
Kelp 67, 130.
Keltern 426.
Kephir 426, 434.
Keramik 224.
Keratin 538.
Kermes 507.
Kernseife 329.
Keroselen 300.
Kerosin 300.
Kerzen 257, 336, 337.
Kesselspeisewasser 37.
Kesselstein 37.
Kidleder 589.
Kienöl 312.
Kiese 48.
Kieselguhr 167.
Kieselguhrsteine 251.
Kieselsäure 195, 202.
Kieselzinkerz 677.
Kieserit 61, 111, 115.
Kiln 48, 50, 641.
Kino 583.
Kirkhamwäscher 265.
Kirschbranntwein 460.
Kitt 190, 191, 192, 596.
Klären 428.
Klärerde 428.
Klärsel 371, 381.
Klarätzen 218.
Klauenfett 318.
Kleber 401, 402.
Kleberleim 596.
Klebermehl 401.
Kleberstärke 401.
Kleie 569, 585.
Kleister 404, 565.
Klinker 247, 250.
Klotzen 549.
Knallquecksilber 164.
Knallsilber 164.
Knochen 152, 253, 594.
Knochenasche 146, 153, 380.
Knochenfett 316.
Knochenknorpel 152, 594.
Knochenkohle 146, 153, 363, 380.
Knochenleim 594.
Knochenmehl 152.
Knochenöl 318.
Knochenporzellan 245.
Knoppern 583.
Knorpelleim 592.
Knox-Ofen 675.
Kobaltgelb 500.
Kocher 411.
Kochverfahren 444.
Kochsalz 60.
Kohle 12, 310, 487.
Kohlendestillationsanstalt 277.
Kohleneisenstein 612.
Kohlenhydrate 343.
Kohlenoxyd 272.
Kohlensack 604.
Kohlensäure 362.
Kohlenstoff im Eisen 610.
Kohlenziegel 15.
Kohlenwasserstoffe 258, 280.
Kokereien 253, 276.
Kokosbutter 326.
Kokosfett 319.
Koks 276, 306.
Koksöfen 277.
Kollergang 162.
Kollodiumseide 539.
Kolonialzucker 347, 389.
Kolonnenapparate 282, 290, 480.
Kompressionsmaschinen 30.
Kondensator 263, 369, 480.
Kondensationsturm 75.
Kondenstopf 371.
Konsumsteuer 462.
Konsumzucker 379.
Kontaktsubstanz 58, 416.
Kontingent 463.
Koprolith 146.
Konditionieren 539.
Kongo 527, 552.
Konversionssalpeter 126.
Korallin 521.
Korn 373.
Kornbranntwein 487.
Kornseife 333.
Kornzucker 377.
Korund 693.
Krackelieren 241.
Kraftmehl 404.
Krapp 507, 536.
Krappen 556.
Krapprot 555
Krappspiritus 507.
Kratze 622.
Krausen 452.
Kreide 496.
Kreidebad 569.
Kremser Weifs 498.
Kreolin 284.
Kreosol 312.
Kreosot 305, 312.
Krispelholz 587.
Krönung 232.
Kröncke Prozefs 657.
Kronglas 212, 215.
Kryolith 98, 136, 147, 693.
Kryolithglas 218.
Krystallglas 197, 215.
Krystallisation, fractionierte 123.
Krystallsirup 407.
Krystallsoda 82.
Krystallviolett 519, 548.
Krystallzucker 381.
Kühlapparate 263, 449, 467, 482.
Kühlmaischer 386.
Kühlschiff 449.
Küpe 560.
Kugellack 509.
Kugelfallmühle 151.
Kugelhefe 420.
Kugelmühle 151, 162.
Kuhkot 554, 569.
Kulturhefe 418.
Kumys 434.
Kunstbutter 326.
Kunstdünger 143.
Kunsthefe 471.
Kunststeine 189, 192.
Kunstwachs 307.
Kunstweine 424, 430.
Kunstwolle 538.
Kupfer 612, 636.
Kupferaventurin 222.
Kupferfarben 501.
Kupferglanz 637.
Kupferkies 50, 637.
Kupferlasur 501, 637.
Kupferrubin 221.

Kupfersand 637.
Kupferschaum 651.
Kupferschiefer 637.
Kupferstein 661.
Kupferwismutglanz 687.

L.

Lab 323, 414.
Lacke 286, 321, 503, 587.
Lack-dye 509, 553.
Lackfarben 495.
Lactose 342.
Läuterbottich 445.
Läutern v. Glas 204.
Laevulose 404, 406, 425, 460.
Lagerbier 451, 454.
Lagern 453.
Lakmus 508.
Lambic 456.
Lamingsche Masse 266.
Lampen 256, 270.
Lampencylinder 256.
Landwirtschaft 143, 346, 458.
Lanolin 318.
Lanuginsäure 538, 544.
Lapis lazuli 137.
Lasieren 221, 500.
Lasurstein 137.
Laterne 54.
Laugerei 80.
Lautermaische 445.
Lauths Violett 533.
Lebel-Gewehr 171.
Leberthran 318.
Leblancsoda 67, 70.
Lech 607.
Lecksalz 65.
Leder 578.
Lederleim 592.
Lederschmiere 587.
Lehm 249.
Leichtöle 282.
Leim 402, 591.
„ flüssiger 596.
Leimen des Papiers 132, 404.
Leimfarben 495.
Leimgut 593.
Leimpulver 594.
Leimseife 331.
Leinen 537.
Leinöl 320.
Leiogomme 409.
Leopoldi-Öfen 674.
Lese 425.
Letternmetall 685.
Leucin 355.
Leuchtgas 253, 255.
„ carburiertes 275.
Leuchtkraft 271.
Leuchtsätze 164.
Leukanilin 517.
Lichterzeugung 255.
Lichteinheit 271.
Lichtmessung 271.
Lichtpausen 294.
Lignin 401.
Lignit 13.
Ligroin 275, 301.
Linards System 355.
Linde-Maschinen 30.
Linoleïn 320.
Linoleum 321.
Linolsäure 320.
Linoxyn 320.
Linsen 216.
Lipowitz Metall 687.
Literprozent 464.
Lithofrakteur 168.
Lithopone 498.
Livermoore-Ofen 675.
Lösungstheorie 544.
Lohe 582.
Lohgerberei 581.
Loogen 496.
Lüster 222.
Lucin 402.
Luftdarre 441.
Lufterhitzer 22.
Luftgas 19, 275.
Lufthänge 569.
Luftmörtel 179.
Luppe 619.
Lupulin 448.
Luteolin 510.
Lutter 480, 482.
Lutterkolonne 458.
Lycho 566.
Lysol 284.

M.

Maclurin 509.
Mactear-Ofen 62.
Magdalarot 532.
Magerungsmittel 228.
Magistral 657.
Magnesiacement 190.
Magnesitsteine 251.
Magnesium 696.
Magnesiumlampe 255.
Magneteisenerz 612.
Mahagonibraun 500.
Majolika 224, 248.
Mais 396, 403, 460.
Maischbottich 445, 470.
Maischabflufsregler 482.
Maischen 375, 444, 467.
Maischpfanne 445.
Maischraumsteuer 462.
Maisstärke 403.
Maizena 403.
Malachit 501, 637.
Malachitgrün 520, 548.
Malerfarben 495.
Malétraöfen 49, 637.
Maltodextrin 443.
Maltose 408, 439, 443, 456, 467.
Malz 435, 467, 472.
Malzextrakt 443.
Malzkeime 437.
Malzquetsche 445.
Malztenne 439.
Malzzucker 408.
Manchesterbraun 525, 548.
Mandelöl 319.
Mangan im Eisen 611.
Manganbraun 502, 563.
Mangansuperoxyd 99.
Margarine 326.
Maroquin 587.
Marmorweifs 497.
Marron 515, 548.
Mars 456.
Martin-Ofen 627.
Martins Verfahren 402.
Martiusgelb 531.
Masse des Porzellans 240.
Massel 616.
Mastix 307.
Materialsteuer 352.
Mather & Platt 541, 570.
Mattätzen 218.
Mauerfrafs 180.
Mauersalpeter 124, 180.
Mechanische Arbeit 158.
Meersalinen 62.
Meerwasser 60.
Mehl 400.
Mehlkörper 401.
Mehlpulver 161.
Meiler 308.
Meileröfen 175.
Melado 391.
Melanglanz 648.
Melasse 122, 377, 383, 392, 459.
Melassebrennerei 475.
Melassezucker 383.
Meldolablau 533, 548.

Melinit 173.
Melis 382.
Melitose 354.
Membranpumpe 75.
Mendheims Ofen 238.
Mennige 499.
Mergel 175, 183.
Meſsapparat für Spiritus 483.
Messing 638, 676.
Metallurgie 597.
Metanilgelb 525, 551.
Meth 456.
Methane 298.
Methylalkohol 311.
Methylenblau 533, 548.
Methylorange 525, 551.
Methylviolett 518, 548.
Mettlacher Plättchen 248.
Mieten 352.
Milch 322.
Milchchampagner 435.
Milchglas 217.
Milchsäurepilze 422.
Milchsäuregärung 422, 472.
Milchwein 435.
Milchzucker 322, 325.
Millefioriglas 223.
Millykerzen 335.
Mineralfarben 495, 497, 563, 575.
Mineralblau 295.
Mineralgelb 500.
Mineralgerbung 590.
Mineralöle 341.
Mineralphosphate 147.
Mineralspiritus 461.
Mineralwachs 307.
Minette 612.
Mintonfliesen 247.
Mischgefäſse 304.
Mischtrommel 161.
Mitscherlichs Verfahren 410.
Mittelöle 283.
Model 567.
Möller 598.
Mörtel 175, 179.
Mohair 538.
Mohnöl 320.
Molasse 391.
Molette 567.
Molken 323.
Mondamin 403.
Mondglas 212.
Monds Verfahren 85.
Montejus 366.
Mordant 543.
Morin 509.
Mortonverschluſs 261.
Mosaikglas 223.
Most 425.
Mousselinglas 218.
Mucor 420.
Münzen 648.
Muffelfarben 243.
Muffelofen 50, 140, 231.
Muffelsäure 74.
Mumme 456.
Murexid 513.
Muscovade 391.
Musivgold 500.
Muskatbutter 320.
Mycoderma 420.

N.

Nabeleisen 211.
Nachlauf 488.
Nachscheidung 166.
Nachtblau 520, 548.
Nachwein 430.
Nagyagit 663.
Nahrung 589.
Nahrungsmittelgesetz 496.
Naphta 283, 299.
Naphtalin 283, 525.
Naphtalinrosa 532.
Naphtene 298.
Naphtole 525.
Naphtolgelb 532.
Naphtolgrün 534, 553.
Naphtolschwarz 527, 551.
Naphtylamine 525.
Naphtylaminblau 520, 548.
Naphtylaminschwarz 527, 551.
Narbe 581.
Nassfäule 397.
Natrium 695.
Natriumnitrit 127.
Natriumpyrosulfat 58.
Natriumsulfat 70.
Natriumsuperoxyd 542.
Natriumthiosulfat 88.
Natron, kohlensaures 66, 81.
Natroncellulose 410.
Natronhydrat 83.
Natronlokomotive 5.
Natronsalpeter 125.
Natronseife 329.
Naturgas 26, 286.
Naturhärte 619.
Neapelgelb 500.
Neftgil 306.
Neosot 281.
Nettos Verfahren 662, 664.
Neublau 533, 548.
Neufuchsin 515, 548.
Neusilber 689.
Nickel 688.
Niederschlagsarbeit 634.
Nigrosin 532, 548, 579.
Nigrosintinte 579.
Nitrieren 166, 513.
Nitrit 127.
Nitrobenzol 513.
Nitrobenzolverfahren 516.
Nitrocellulose 169.
Nitrofarbstoffe 531.
Nitroglycerin 157. 165.
Nitrophenylpropiolsäure 505, 574.
Nitrose 51, 54.
Nitrosofarbstoffe 534.
Nitrostärke 166.
Nobel-Pulver 171.
Noir réduit 506.
Nordhäuser Korn 487.
Normalglas 199.
Normalkegel, Segers 230.
Normalkerze 271.
Normalthon 229.
Nuſsöl 320.
Nutschen 381, 387.

O.

Oberflächenfarbe 494.
Obergärung 418, 436, 452.
Obsidian 196.
Obstbranntwein 459, 461.
Obstwein 434.
Ochsenauge 213.
Ocker 499.
Öfen 15, 175, 185, 205, 231, 262, 277, 601, 641.
Ölbeizen 555.
Ölblau 502.
Öle, fette 313, 341.
„ trocknende 320.
Ölen 556.
Ölfarben 320, 495.
Ölgas 273.
Ölgerberei 589.
Ölkitte 321.
Ölkuchen 314.
Öllinien 297.
Ölsamen 314.

Ölsäure 319, 336, 338.
Önanthäther 432.
Önocyanin 431.
Önoglykose 406.
Ofenkacheln 248.
Ofenschwärze 503.
Olefine 298.
Oleïn 313, 336, 338.
Oleo-Margarin 326.
Olivenkernöl 319.
Olivenöl 319, 556.
Opalglas 218.
Operment 500.
Orange 526.
Orceïn 508.
Orcin 508.
Ordinärrot 555.
Orlean 510, 551, 553, 560.
Orléans-Verfahren 491.
Orseille 507, 533, 560.
Orsellinsäure 507.
Orthoklas 195.
Osmium 672.
Osmose 384.
Otto-Öfen 277.
Oxazine 533.
Oxydationsgärung 422.
Oxydierendes Rösten 599, 645.
Oxyfettsäuren 555.
Oxystearinsäure 336, 338.
Ozokerit 306.

P.

Packet 623.
Packfong 689.
Palladium 672.
Palmfett 319.
Palmitin 313, 319.
Palmkernöl 320.
Palmwein 434.
Pankreas 414.
Pantograph 567.
Papier 413.
Papierleimung 131.
Paraffin 253, 286, 296, 302, 334.
Paraleukanilin 517.
Paraphenylenblau 533, 548.
Pararosanilin 517.
Parian 216.
Pariserblau 295.
Parkes Prozefs 651.
Patentblau 520, 551.
Pasteurisieren 322, 421, 429, 453.
Patioprozefs 657.
Pattinsonieren 650.
Pattinsons Weiss 498.
Paulys Verfahren 372.
Pauschalierung 353.
Pauschen 682.
Pech 286, 453.
Pechiney-Verfahren 108.
Pechkohle 13.
Pegmatit 241.
Pelouze & Audouin 264.
Pelzgerberei 589.
Peptase 414, 435, 438.
Peptone 438.
Pergament 590.
Perlen 223.
Permanentweifs 498.
Perrotine 567.
Persio 508.
Peruguano 147.
Petiotisieren 431.
Petroleum 253, 295, 305.
Petroleumäther 275, 300.
Petroleumprober 301.
Petrolsäuren 298.
Pfannensäure 74.
Pfannenstein 64.
Pflanzenasche 143.
Pflanzennährstoffe 143.
Pflaster 307, 329.
„ englisches 596.
Pflatschen 549.
Pfeife 210.
Pfeifenthon 247
Phenole 280.
Phenolfarbstoffe 521, 553.
Phenolphtaleïn 522.
Phenylenbraun 525, 551.
Phlegma 480.
Phlobaphen 582.
Phloxin 522, 560.
Phosgen 518.
Phosphatdünger 146.
Phosphate 146.
Phosphatglas 215, 217.
Phosphin 515, 548.
Phosphor 173.
Phosphorhölzer 173.
Phosphor im Eisen 611.
Phosphorit 146.
Phosphorsäure, citratlösliche 150.
„ wasserlösliche 150.
„ zurückgegangene 150.
Phtaleïne 521.
Phylloxera 424.
Physetölsäure 318.
Pikratpulver 172.
Pikrinsäure 172, 284, 531.
Pilé 382.
Pilz' Ofen 633.
Pilze 414.
Pinkfarbe 244.
Pinselschimmel 423.
Pintschgas 273.
Pistorius 479.
Pittakal 513.
Planrost 16.
Plastisch 228.
Platin 670.
Platinasbest 58.
Platinretorten 56.
Plattenöfen 50.
Plattenzucker 382.
Plattners Prozefs 665.
Plombine 567.
Pluszucker 354, 379.
Pneumatische Mälzerei 440.
Poiron-Ofen 476.
Polarisation 348, 355, 379.
Poldreck 682.
Polen 643, 682.
Polierrot 215.
Polyhalit 61, 111.
Pomba 456.
Pompejanisch Blau 502.
Ponceau 526, 551.
Porporino 221.
Portlandcement 181, 184.
Porter 454.
Porzellan 224, 239, 245.
„ Réamurs 202.
Porzellanerde 226.
Porzellanfabriken 226.
Porzellanfarben 243.
Porzellanmalerei 243.
Porzellanofen 232.
Porzellanthon 135, 138, 226.
Pottasche 110, 119.
Poudrette 154.
Pourpre français 508.
Präcipitat 153.
Prämie 463.
Prellkapsel 480.
Prefshefe 476.
Presseur 567.
Prefstalg 326.
Prefsverfahren 356.
Primärluft 19.
Primrose 522, 560.
Produkt I, II, III, 377.
Provenceröl 319.
Puder 404.
Puddeln 622.
Pülpe 399, 400.

Pultfeuerung 232.
Pulver 162.
„ amerikanisches 159.
„ Chlorat- 164.
„ gepreſstes 163.
„ Pikrat- 172.
„ prismatisches 163.
„ rauchloses 170.
„ Schulze- 172.
Purpurschnecke 509
Purpurin 507, 530.
Putzöl 301.
Puzzolancemente 181.
Pyrindinbasen 282, 305.
Pyrit 48.
Pyritabbrände 48.
Pyritöfen 49.
Pyrogallolphtaleïn 523.
Pyrolusit 99.
Pyrometer 230.
Pyromorphit 630.
Pyropissit 302.
Pyroschwefelsäure 57.
Pyrrol 152.

Q.

Quandel 308.
Quark 325.
Quartation 667.
Quebracho 583.
Quecksilber 672.
Quellstock 439.
Quercetin 509.
Quercitrin 509.
Quercitron 509, 553, 560.
Quickmühle 664.
Quirlbottich 403.
Quotient 355.

R.

Raffinade 381.
Raffinationswert 486.
Raffinerie 379.
Raffinieren 379, 486, 607, 642.
Raffinose 354.
Rahm 323.
Ranzig 312.
Rasenbleiche 539.
Rasenerz 612.
Rast 604.
Räuchern 312.
Rauch 16.
Rauchdarre 441.
Rauchgase 9, 17.
Rauchsammler 236.
Rauchschieber 236.
Rauchkanal 16, 236.
Rauchwaren 589.
Realgar 500, 584.
Rebe 423.
Rebenschwarz 433.
Reblaus 423.
Rectification 478, 484, 488.
Rectificationskolonne 282, 290, 478.
Recuperativfeuerung 22, 262.
Reducierendes Rösten 599.
Reese-River-Prozeſs 658.
Refrigerator 30.
Regeneration des Braunsteins 104.
Regenerativbrenner 270.
Regenerativfeuerung 19, 206.
Regenerator 19.
Regulus 654.
Reibmaschinen 398.
Reicharts Zahl 327
Reifen der Hefe 477.
Reinkultur der Hefe 418, 451, 472.
Reinigung, trockene 266.
Reinigungsmasse 267, 292.
Reinigungssäure 282.
Reinheitsquotient 355.
Reis 396.
Reisstärke 402.
Rendement 379.
Reserven 571.
Resorcin 522.
Retorten 261.
Retortenöfen 261.
Retourdampf 368, 370.
Revolver 78, 120.
Rhamnetin 510.
Rhodamin 523, 548.
Rhodanaluminium 137, 570.
Rhodanammonium 292.
Rhodium 672.
Rhusma 584.
Ricinusöl 319, 557.
Riegelseife 333.
Rinde 582.
Rindertalg 317.
Ringöfen 176, 178, 185, 234.
Rinnen 399.
Rio-Tinto-Kies 48.
Roburit 164.
Rocellen 507.
Rocellin 526, 551.
Röhrenvorwärmer 371.
Röses Methode 487.
Rösten 441, 599, 639, 677, 645.
Röstgase 50.
Röstgummi 409.
Röstreaktionsarbeit 631.
Röstreduktionsarbeit 632.
Rötel 499.
Röhrenkühler 482.
Roggenkorn 400.
Roh 607.
Roheisen 609, 612, 613.
Rohbrand 242.
Rohfruchtbrauerei 437.
Rohgang 617.
Rohgar 643.
Rohrmühlen 390.
Rohrzucker 347, 374, 377.
Rohschmelzen 640.
Rohsoda 77.
Rohsodalauge 79.
Rohspiritus 486.
Rohstein 642.
Rohzucker 377.
Rohzuckerarbeit 374.
Romancement 181, 182.
Rosanilin 514.
Rose bengale 522, 560.
Rosenöl 332.
Roses Metall 687.
Rosolsäure 521.
Rost 16, 17.
Rostbeize 559.
Rostgelb 563.
Rot, Eisen-, Nürnberger, Polir- etc. 499.
Rotbeize 554.
Rotbruch 611.
Roteisenstein 612.
Rotgiltigerz 648.
Rotglas 685.
Rotholz 507, 553.
Rotkohle 162, 310.
Rotkupfererz 637.
Rotnickelkies 690.
Rotöl 514.
Rotspieſsglanzerz 685.
Rotten 536.
Rotzinkerz 677.
Rouleaux 567.
R-Säure 526.
Ruberythrinsäure 507.
Rubia tinctorum 507.
Rubian 507.
Rubin 221, 222.
Rübe 353, 458.
Rübenbrennerei 474.
Rübenschwemme 357.
Rübenwäsche 357.

Rübenzucker 350.
Rüböl 319.
Rückdampf 368, 370.
Rüdersdorfer Ofen 177.
Rum 391, 459.
Rumapparat 478.
Rumford-Ofen 176.
Rumkouleur 408.
Rundpfannen 65.
Rundpulver 162.
Rufs 16, 18, 286, 502.
Ruthenium 672.

S.

Saccharate 348.
Saccharide 343.
Saccharin 349.
Saccharometer 355.
Saccharomyces 415, 417, 426, 451.
Saccharose 347.
Saccharum officinarum 347, 389.
Sächsisch-Blau 505, 551.
Sägeblätter 398.
Sämischgerberei 589.
Säurefarbstoffe 551.
Säurefuchsin 515, 551.
Säuregelb 523, 551.
Säuregrün 520, 551.
Säuregummi 409.
Säurepumpe 76.
Saffian 587.
Saflor 508, 553, 560.
Safran 508.
Safranin 532, 548.
Safrosin 522, 560.
Saftdampfkörper 373.
Saftgewinnung 356.
Saftfänger 368.
Saftheber 366.
Saftmelis 383.
Saftstationen 355.
Sago 403.
Saiger 608.
Saigerdörner 635.
Saigern 600, 635.
Sake 456.
Salicylsäure 284, 429.
Salinen 63.
Salmiak 291.
Salmiakgeist 291.
Salpeter 98, 109, 124, 126, 153.
Salpeterferment 124.
Salpeterplantagen 124.
Salpetersäure 127.
Salpetersäureester 165.
Salpetersäuregärung 423.
Salpeterschwefel 164.
Salpetrige Säure 165.
Salz 60.
Salzbeete 62.
Salzglasur 247.
Salzsäure 73.
Salzsoolen 63.
Salzsteuer 65.
Sandelholz 507, 553.
Sandsteintrog 75.
Sandsteinturm 75.
Sandstrahlgebläse 218.
Sandzucker 382.
Santalin 507.
Santorinerde 181.
Sapokarbol 284.
Satinieren 577.
Saturation 361.
Satzpulver 294.
Sau 443.
Sauerstoff 27.
Sauerteig 422.
Sauerverfahren 401.
Savalles Apparat 480.
Schabestärke 399.
Schachtöfen 15, 177, 602, 633, 639.
Schäffersche Säure 526.
Schaffners Turm 75.
Schaffners Verfahren 85.
Schankbier 450.
Scharffeuer 232.
Scharffeuerfarben 243.
Scharlach 526, 551, 559.
Schaufelmalz 440.
Schaumwein 433.
Scheidepfanne 361.
Scheidepfannentour 359.
Scheideschlamm 367.
Scheidung 361.
Schellack 509.
Scherben 229, 239.
Scheren 541.
Schiefer, bituminöse 302.
Schieferweifs 498.
Schiefsbaumwolle 169, 170, 171.
Schiefspulver 161.
Schildlaus 508.
Schiller 431.
Schimmelpilze 415, 423.
Schirbel 621.
Schizomyceten 415.
Schlacke 600, 607, 618.
Schlackencement 182.
Schlackenmehl 151.
Schlackensand 182.
Schlackenziegel 182, 608.
Schlämmen 598.
Schlammpresse 364.
Schlammsaturation 361.
Schlammstärke 399.
Schleifen 330.
Schleimgärung 422.
Schlempe 458, 476, 490.
Schlempekohle 122, 389, 476.
Schlempeprober 482.
Schleudermaschine 375, 381, 399.
Schleudermühle 148.
Schlichtmond 588.
Schlicker 242.
Schliech 48, 598.
Schmack 549, 557, 583.
Schmauchkanal 236.
Schmelzglas 222.
Schmelzprozefs 600.
Schmelzofen, elektrischer 694.
Schmelzwärme 29.
Schmiedeeisen 618.
Schmiermittel 344.
Schmieröle 301.
Schmierseifen 332.
Schmutzstärke 399.
Schnellessigfabrikation 492.
Schnellgärung 463.
Schnellgerberei 586.
Schnelllot 687.
Schnitzel 357.
Schnitzel, ausgelaugte, 360.
Schnitzelmesser 357.
Schnitzelpresse 360.
Schnitzelwasser 360.
Schnitzelwassertour 359.
Schönen 556.
Schönit 111, 116.
Schornstein 16.
Schrifterz 663.
Schüttgelb 510.
Schützenbachs Verf. 492.
Schultze-Pulver 172.
Schusterleim 402.
Schutzpappen 571.
Schwärze 286, 294, 305.
Schwärzewalzen 596.
Schwarte 242.
Schwarzbeize 555, 559.
Schwarzkalk 310.
Schwarzkohle 162, 310.
Schwarzkupfer 638, 641, 661.

Schwarzpulver 157, 161.
Schweelkohlen 302.
Schweelöfen 303.
Schwefel 43, 611.
Schwefelantimon 685.
Schwefelarsen 500, 584, 684.
Schwefeldioxyd 45.
Schwefelhölzer 173.
Schwefelkies 48.
Schwefelkohlenstoff 315.
Schwefeln 429, 542.
Schwefelnatrium 584.
Schwefelsäure 46, 57.
Schwefelsäure, Nordhäuser 57.
Schwefelsäureanhydrid 57.
Schweflige Säure 45, 48, 363, 411, 542.
Schweinefett 317.
Schweinfurter Grün 502.
Schweifseisen 619.
Schweifsstahl 610.
Schweitzers Reagens 413.
Schwellbeize 585.
Schwellen 585.
Schweröle 284.
Schwerspath 498.
Schwimmerkiste 371.
Schwinden 228, 427.
Schwitzen 584.
Schwund 427.
Seesalz 62.
Segers Normalkegel 230.
Segerporzellan 243.
Sekundärluft 19.
Seide 535, 538, 542.
Seidengrün 500.
Seidenleim 539.
Seidenschwarz 559.
Seife 193, 328, 547.
„ Eschweger 332.
„ gefüllte 332.
„ medizinische 332.
„ neutrale 334.
„ pilierte 332.
„ transparente 332.
Seifenlauge 329.
Seifenleim 329.
Seifensiederei 329.
Sel mixte 62.
Selbstreinigung 42.
Sengen 540.
Senarmontit 686.
Separator für Milch 324.
Sericin 539.
Sesamöl 319, 326.
Sèvres, altes 245.
Shanks Laugerei 80.
Shoddywolle 538.
Siccativ 321.
Sicherheitshölzer 174.
Sicherheitsöl 300.
Siebsetzen 598.
Siedesalz 63, 65.
Siemens Apparat 483.
Siemens Lampe 270.
Signalfeuer 164.
Silber 647.
„ aus Lehm 692.
Silberamalgam 648.
Silberglanzstärke 404.
Silberkerate 648.
Silicium im Eisen 611.
Silikate 195, 608.
Sinterung 229.
Sirup 391.
Skrubber 264.
Slibowitz 460.
Smalte 220.
Smaragdgrün 520, 548.
Soda 60, 66, 98, 136.
„ calcinierte 82, 92.
„ Handels- 81.
„ kaustische 83.
Sodarückstände 85.
Sodaschmelzofen 77.
Soggen 65.
Solaröl 305.
Solidgrün 534, 553.
Solidviolett 533, 553.
Solvaysoda 67, 88.
Sonnenblumenöl 121, 320.
Sonnengelb 528.
Soolesalz 63, 65.
Sorels Cement 190.
Sorghum 391, 459.
Souple-Seide 543.
Spaltpilze 415, 420.
Spateisenstein 612.
Spatglas 218.
Specifische Wärme 9.
Spectrum 494.
Speise 607, 690.
Sphärosiderit 612.
Spiegel 223.
Spiegeleisen 610, 613.
Spiegelglas 194, 213.
Spindelöl 341.
Spinnen 330.
Spiritus 457.
Spirituskolonne 480.
Spleisherd 643.
Sporen 417, 420.
Spratzen 648.
Sprenggelatine 168, 171.
Sprengkapsel 165.
Sprengpulver 161.
Sprengstoffe 156.
Sprit 486.
Spritblau 519, 548.
Spritessig 491.
Sprofspilze 415.
Spuröfen 603.
Stadeln 641.
Stängelstärke 401.
Stärke 393, 439, 565.
Stärke, grüne 399.
Stärkecellulose 394.
Stärkegummi 409.
Stärkesirup 406.
Stärkezucker 404, 406.
Stahl 610.
Stalagmometer 487.
Stapel 537.
Stafsfurter Salzlager 61, 111.
Stearin 313, 326, 334, 337.
Stearinkerzen 334.
Steffens Verfahren 382, 386.
Steifen der Wäsche 403.
Steigraum 471.
Stein 607, 634, 690.
Steine, feuerfeste 251.
Steingut 247.
Steinkitt 192.
Steinklauber 357.
Steinkohle 13, 253, 276.
Steinkohlengas 257.
Steinkohlenteer 18, 279, 285, 510.
Steinsalz 60, 111.
Steinzeug 246.
Steppensalz 61.
Stereochromie 193.
Stetefeldt-Ofen 656.
Steuer 352, 462.
Stich 602.
Stickstoff 287.
Stickstoffdünger 153, 287.
Stickstoffsammler 143.
Stilbenfarbstoffe 528, 552.
Stocklack 508.
Stören 64.
Stollen 588.
Strahlenstärke 401.
Strafs 215, 217.
Strafsenpflaster 307.
Streckofen 211.
Streckplatte 211.
Strohcellulose 412.
Strontianentzuckerung 384, 387.

Strontianit 389.
Stuck 191.
Stück 620.
Stückkies 48.
Stufferz 598.
Stupp 667.
Sublimation 600.
Sud 445.
Sudhaus 445.
Süfsbier 456.
Süfsweine 430, 431.
Suinter 318.
Sulfat 70.
Sulfatofen 71, 120.
Sulfite 46.
Sulfitcellulose 409.
Sulfonieren 516.
Sulfuröl 319.
Sumach 549, 583.
Sumpföfen 603.
Superphosphat 146.
Superphosphatgips 149.
Sylvinit 62, 111, 663.

T.

Tachhydrit 111.
Tafelglas 211.
Talg 314, 317, 329, 334.
„ chinesischer 319.
Tankdampfer 297.
Tannin 578, 583.
Tarnowitzer Prozefs 632.
Tartrazin 525, 551.
Taubes Gestein 598.
Technologie 1.
Teer 279, 312, 510.
Teerasphalt 286.
Teerfarbstoffe 510.
Teeröle 312.
Teerscheider 264.
Teerverstopfung 263.
Tellursilber 648.
Temperatur 9, 11.
Temperofen 205, 629.
Temperstahl 610, 629.
Terra cotta 249.
Terra di Siena 499.
Tetrazofarbstoffe 527.
Textilindustrie 536.
Textilseife 334.
Thélens Pfanne 81, 113.
Thermochemie 7, 156.
Thermometerglas 200.
Thiophen 513.
Thiosulfat 46, 88.
Thiosulfatlaugerei 660.
Thomasprozefs 623.
Thomasschlacke 150, 627.
Thon 226, 230.
Thonerde 136, 693.
Thonerdeacetat 137.
Thonerdebeizen 554.
Thonerdenatron 136.
Thonerdesulfat 133.
Thonsubstanz 227, 230.
Thonwaren 225, 239.
Thran 318.
Tiegel 251.
Tiegelgufsstahl 628.
Tiegelöfen 603.
Tierfette 317.
Tinte 577.
Töpferei 225.
Töpfereigeschirr 247, 249.
Töpferscheibe 241.
Toiletteseifen 332.
Tokayer 430.
Toluidine 514.
Toluol 513.
Topinambur 460.
Torf 12.
Torpedo 170.
Totbrennen 175, 190.
Totes Meer 61.
Tournantöl 319, 556.
Tourie 75.
Traganth 556.
Tralles 464.
Trafs 181.
Traube 424.
Traubenkernöl 433.
Traubenkrankheit 424.
Traubensaft 425.
Traufbühne 65.
Treber 433, 456.
Treibprozefs 649.
Treiben (Cement) 186.
Treppenrost 17, 21.
Trester 433.
Tresterbranntwein 459.
Tresterwein 430.
Trift 562.
Trinkbranntweine 459.
Trinkwasser 36.
Triphenylmethan 517.
Triphenylrosanilin 519.
Trisazofarbstoffe 528.
Trockene Destillation 252.
Trockenfäule 397.
Trockenschwindung 228.
Trona 66, 97.
Tropaeolin 525, 526, 551.
Trub 434.
Trypsin 414.
Tuch 542.
Tümpel 587.
Türkischrot 555.
Türkischrotöl 319, 557.
Tuffstein 181.
Tusche 287.
Tyrosin 355.

U.

Überfangglas 219, 222.
Ultramarin 137.
Ultramarin auf nassem Wege 142.
Ultramaringrün 139, 141.
Ultramarinmutter 141.
Ultramarinrot 142.
Ultramarinviolett 142.
Ultramarinweifs 141.
Umbra 502.
Unschlitt 317.
Untergärung 418, 436.
Unterglasurfarben 243.
Unterlauge 330, 339.
Uranin 522.
Urao 66.

V.

Vacuolen 417.
Vacuum 372.
Vacuum-Eismaschine 34.
Valentinit 686.
Valonea 583.
Vanadin 563, 574.
Varec 67, 130.
Vaselin 301, 307, 341.
Verbrauchsabgabe 462.
Verbrauchszucker 379.
Verbrennen 171.
Verbrennungswärme 6.
Verbundglas 201.
Verdampfapparat 358.
Verdampfen 357, 407.
Verdickungen 565.
Verdickungsmittel 565.
Verdunstungskälte 30.
Vergärungsgrad 452.
Verglühen 272.
Verglühgut 249.
Vergolden 244.
Verkleisterung 395.
Verkochen 357, 371.
Verputz 193.
Verrottungsprozefs 400.
Verschneiden 429.
Verseifung 314, 335.
Verseifungszahl 327.
Versilbern 224.
Verstärker 480.
Verwaschen 598.
Verwesung 421, 423.

Verzuckerung 396, 407, 439, 443, 467, 470.
Vesuvin 525, 548.
Victoriablau 520, 548.
Victoriaschwarz 527, 551.
Villeroi & Boch 246, 248.
Vinage 430.
Violett 518.
Violamin 523, 551.
Viscosität 301, 342.
Vitriolerz 57, 134.
Vitriolschiefer 57, 134.
Vitriolstein 58.
Völkers Verfahrung 400.
Volumbeständigkeit 187.
Vorgärung 473.
Vorlage 263.
Vorlauf 282, 488, 598.
Vormaischer 445.
Vorstellen 473.
Vulkanöl 341.

W.

Wacholder 460.
Wachs 307, 321, 334.
„ japanisches 319.
Wachstuch 321.
Wachskerzen 337.
Wärme, spezifische 9.
„ Explosions- 158.
Wärmeapparat 358.
Wärmecapacität 9.
Wärmeeffekt, absoluter 6.
„ pyrometrischer 9.
Wärme-Erzeugung 5.
Wärmespeicher 19, 21, 206.
Wäscher 264.
Waggonkessel 299.
Waid 504, 562.
Waidküpe 562.
Walken 496.
Walkfett 318.
Walrat 318, 334.
Walzendruckmaschine 567.
Walzenglas 211.
Wandmalerei 193.
Wannenofen 207.
Wanzen 612.
Warmpressen 336.
Waschmaschinen 357, 399.
Waschpulver, Pariser 404.
Waschsoda 82.
Washoe-Prozefs 658.
Wasser 36, 42, 546.
Wasserblau 520, 551.
Wasserblei 502.
Wasserfarben 495.
Wassergas 23, 275.
Wasserglas 191.
Wassermörtel 180.
Wasserreinigung 38.
Wasserscheider 371.
Wasserstoffsuperoxyd 156, 542.
Wassertour 359.
Wau 510, 560.
Wechselklappe 22.
Wedgewoodware 224, 246.
Weichporzellan 245.
Weichstock 439.
Wein 423.
Weinanalyse 431.
Weinessig 491.
Weinfässer 426.
Weinfarbstoff 431.
Weinflasche 220.
Weinfuselöl 432.
Weingesetz 430.
Weinglas 211.
Weinhefe 418, 426.
Weinkrankheiten 428.
Weinsäure 425, 431.
Weinsprit 430, 487.
Weinstein 425, 431.
Weintrauben 424.
Weinverbesserung 429.
Weifsbadverfahren 556.
Weifsbier 455.
Weifsbleierz 630.
Weifseisen 613.
Weifsfeuer 683.
Weifsgerberei 588.
Weifskalk 310.
Weifskochen 542.
Weifsmetall 685.
Weifsnickelkies 658.
Weizen 396, 400.
„ türkischer 396.
Weizenbier 452.
Weizenstärke 400.
Weldons Verfahren 104.
Weldonschlamm 105.
Wellner-Jelinek 373.
Wenhamlampe 270.
Werkblei 635, 650.
Wernickes Apparat 483.
Wertzahl 335.
Whisky 460.
Wichse 287.
Wiener Kalk 497.
Wiener Leim 402.
Willemit 677.
Wilsmanns Feuerung 17.
Windform 604.
Winklers Verfahren 58.
Wirtschaftslehre 2.
Wismut 687.
Wolldruck 565.
Wolle 535, 537.
Wollfaser 544.
Wollfett 123, 318.
Wolfram im Eisen 612.
Wollschweifs 123.
Woods Metall 687.
Würfelnickel 691.
Würfelzucker 382.
Würze 443, 450, 452.
Würzepfanne 447.

X.

Xanthorhamnin 509.
Xylol 513.

Z.

Zähflüssigkeit 301, 342.
Zängen 621.
Zaine 655.
Zellenschmelz 223.
Zeugdruck 535, 565.
Zeugfärben 495, 535.
Zeuggeben 452.
Ziegel 249.
Ziegelöfen 231.
Ziegelthon 231.
Ziervogels Laugerei 660.
Zimmtsäure 505.
Zink 676.
Zinkblende 49, 677.
Zinkgelb 500.
Zinkschaum 651.
Zinkweifs 498.
Zinn 680.
Zinnabstrich 636.
Zinnbeizen 550.
Zinnober 498, 673.
Zirkonlicht 255.
Zucker 344, 425.
Zuckerahorn 391.
Zuckerarten 343.
Zuckerbier 456.
Zuckercouleur 408.
Zuckerhirse 391.
Zuckerhut 381.
Zuckerpalme 391.
Zuckerpreise 353.
Zuckerrohr 383.
Zuckerstatistik 347, 350.
Zuckersteuer 352.
Zündhölzer 173.
Zündhütchen 165.
Zurichten 587.
Zuschläge 598.

Anleitung zu wissenschaftlichen Beobachtungen auf Reisen. In Einzelabhandlungen verfasst von *P. Ascherson, A. Bastian, C. Börgen, H. Bolau, O. Drude, G. Fritsch, A. Gärtner, A. Gerstäcker, A. Günther, J. Hann, G. Hartlaub, R. Hartmann, P. Hoffmann, W. Jordan, O. Krümmel, M. Lindeman, v. Lorenz-Liburnau, v. Martens, A. Meitzen, K. Möbius, G. Neumayer, A. Orth, F. v. Richthofen, H. Schubert, G. Schweinfurth, H. Steinthal, F. Tietjen, R. Virchow, E. Weiss, H. Wild, L. Wittmack.* Herausgegeben von **Dr. G. Neumayer,** Direktor der Deutschen Seewarte in Hamburg. Zweite Auflage in 2 Gross-Oktav-Bänden. 1888. geh. M. 20,—, geb. M. 23,—.

Inhalt des I. Bandes: Geographische Ortsbestimmungen, Topographische Aufnahmen, Geologie, Erdmagnetismus, Meteorologie, Astronomie, Hydrographie, Weltverkehr u. a. m.

Inhalt des II. Bandes: Landeskunde, Statistik, Heilkunde, Landwirthschaft, Botanik, Anthropologie, Ethnographie, Linguistik, Zoologie, das Mikroscop und der photographische Apparat u. a. m.

Bode, Fr. **Beiträge zur Theorie und Praxis der Schwefelsäurefabrikation.** 8°. 1872. M. 2,50.

Höhnel, Franz R. v., Dr. **Die Gerberinden.** Ein monographischer Beitrag zur technischen Rohstofflehre. 8°. 1880. M. 3,—.

Hjelt, Edv., Professor. **Grundzüge der allgemeinen organischen Chemie.** 8°. 1887. M. 4,—.

Lellmann, Eugen, Prof. Dr. **Principien der Organischen Synthese.** gr. 8°. 1887. geh. M. 10,—, geb. M. 11,—.

Pinner, A., Prof. Dr. **Die Imidoäther und ihre Derivate.** gr. 8°. 1892. geh. M. 7,—, geb. M. 8,—.

— — **Repetitorium der organischen Chemie.** Mit besonderer Rücksicht auf die Studirenden der Medicin und Pharmacie bearbeitet. Mit 16 Holzstichen. 9. Aufl. 1890. 8°. geh. M. 7,—, geb. M. 7,50.

— — **Repetitorium der anorganischen Chemie.** Mit besonderer Rücksicht auf die Studirenden der Medicin und Pharmacie bearbeitet. Mit 28 Holzstichen. 9. Aufl. 1893. 8°. geh. M. 7,50, geb. M. 8,—.

— — **Einführung in das Studium der Chemie.** Sonderabdruck der Einleitung und des Anhanges aus des Verfassers Anorganischen Chemie. 7. Aufl. 8°. 1887. M. 2,—.

Richter, M. M., Dr. **Tabellen der Kohlenstoffverbindungen,** nach deren empirischer Zusammensetzung geordnet. gr. 8°. 1884. geh. M. 11,—, geb. M. 12,—.

Richthofen, F. v., Prof. Dr. **Führer für Forschungsreisende.** Anleitung zu Beobachtungen über Gegenstände der physischen Geographie und Geologie. gr. 8°. 1886. broch. M. 10,—, in eleg. Ganzleinenband M. 11,50.

Vogel, H. W., Prof. Dr. **Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe.** Anleitung zur Benutzung der Spectralapparate in der qualitativen und quantitativen chemischen Analyse organischer und unorganischer Körper in Hüttenwerken, bei der Prüfung von Mineralien, Farbstoffen, Arzneimitteln, Nahrungsmitteln, bei physikalischen und physiologischen Untersuchungen u. s. w. Mit 194 Holzstichen und 5 Tafeln. Zweite vollständig umgearbeitete, vermehrte und verbesserte Auflage. I. Teil: Qualitative Spectralanalyse. gr. 8°. 1889. geh. M. 11,50, geb. M. 13,—.

— — **Photochemie und Beschreibung der photographischen Chemikalien.** Teil I von des Verf. „Handbuch der Photographie“. 4. Aufl. 1890. Ein Gr.-Octav-Band mit 13 Tafeln, sowie vielen Abbildungen im Text. geh. M. 10,—, geb. M. 11,50.

— — **Die Photographie nach farbigen Gegenständen** in den richtigen Tonverhältnissen. Handbuch der farbenempfindlichen (isochromatischen und orthochromatischen) Verfahren. Mit 1 Farbendruckbeilage, 2 danach gefertigten Photographien und 15 Holzstichen. 1885. 8°. M. 4,—.

— — **Das photographische Pigment-Verfahren** und seine Anwendungen im Lichtpressendruck. 3. Aufl. 8°. M. 3,—.

Vogel E., Dr. (Berlin). **Praktisches Taschenbuch der Photographie.** 2. Auflage. 1892. Ein kurzer Leitfaden für die Ausübung aller gebräuchlicheren photographischen Verfahren. Für Fachmänner und Liebhaber. Mit vielen Abbildungen und einem ausführl. Sachregister. Ein handliches Bändchen in Taschenformat. Gebunden M. 3,—.

Wurtz, Ad. **Geschichte der chemischen Theorien** seit Lavoisier bis auf unsere Zeit. Deutsch herausgegeben von *Alphons Oppenheim,* Dr. phil., Privatdocent an der Universität Berlin. 8°. VIII u. 164 S. 1870. M. 2,50.

Photographische Mitteilungen für Fachmänner und Liebhaber. Herausgegeben von Prof. Dr. H. W. Vogel und Dr. E. Vogel. Princip: Gemeinverständlichkeit neben Wissenschaftlichkeit, Belehrung durch Wort und Bild. Jährlich 24 reich ausgestattete Hefte mit Kunstbeilagen. Preis vierteljährlich 3 Mark. Probehefte gratis und franko.

Druck von C. H. Schulze & Co. in Gräfenhainichen.

Bayerische Staatsbibliothek München

17. DEZ. 2008

Helene Tschacher
Buchbindemeisterin
D-84048 Ebrantshausen
Telefon 08751-9990

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Ost, Hermann,

Lehrbuch der technischen Chemie

Hannover 1893

BHS II I 199
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11558535-0